

Дж. Харборн

Введение
в экологическую
биохимию



Introduction
to Ecological
Biochemistry

J. B. Harborne

Department of Botany
The University of Reading, Reading, England

Second Edition
1982

Academic Press
A Subsidiary of Harcourt Brace Jovanovich, Publishers

London • New York
Paris • San Diego • San Francisco
São Paulo • Sydney • Tokyo • Toronto

Дж. Харборн

Введение
в экологическую
биохимию

Перевод с английского

канд. биол. наук Г. Л. Клячко-Гурвич
и
канд. биол. наук Л. А. Яковлевой

под редакцией

д-ра биол. наук Б. М. Граевской

Москва «Мир» 1985

ББК 28.072

X20

УДК 581.524.1

Харборн Дж.

X20 Введение в экологическую биохимию: Пер. с англ. —
М.: Мир, 1985. — 312 с., ил.

В книге известного английского специалиста по биохимии растений с экологических позиций рассмотрены приспособленность процессов метаболизма растений к неблагоприятным условиям внешней среды, роль вторичных метаболитов в пищевой избирательности у насекомых, животных и человека, участие феромонов и других соединений во взаимоотношениях растений и животных, биохимические взаимодействия между высшими и низшими растениями.

Предназначена для экологов, зоологов, биохимиков, энтомологов, специалистов по охране окружающей среды.

X $\frac{2001050000-190}{041(01)-85}$ 133-85, ч. 1

ББК 28. 072
57.04

Редакция литературы по биологии

© 1982 by Academic Press Inc. (London) Ltd
© Перевод на русский язык, «Мир», 1985

Предисловие редактора перевода

Для рационального использования природных ресурсов первостепенное значение имеет более полное понимание сложных взаимодействий компонентов биосферы. Всестороннее изучение биогеоценоза на разных уровнях представляется крайне необходимым в содружестве таких, казалось бы, далеких друг от друга дисциплин, как экология и биохимия.

Появление предлагаемой вниманию советского читателя монографии Дж. Б. Харборна «Введение в экологическую биохимию», которую сам автор предлагает «в качестве вводного курса к новой области науки», несомненно, послужит толчком к безоговорочному признанию этого нового междисциплинарного направления исследований.

Современная экология как наука о жизни биосферы занимается изучением целого ряда вопросов, переплетающихся с тематикой различных биологических и небιологических областей естествознания — химией, физикой, математикой, геохимией, географией, физиологией, биохимией, биофизикой, генетикой, теорией эволюции и т. д. Существует целый ряд важных экологических проблем, для понимания и правильной интерпретации которых необходимо использование биохимических методов и подходов. Вместе с тем целый ряд метаболических процессов у животных и растений удалось объяснить только с помощью экологического подхода.

В нашей стране исследования взаимодействий растения — животные, а также животные — животные и растения — растения имеют давнюю и плодотворную историю. Достаточно вспомнить работы Б. П. Токина, Н. Г. Холодного, В. Н. Сукачева, М. С. Гилярова, С. С. Шварца, Г. Г. Винберга, А. М. Гродзинского, А. Д. Слонима и др., посвященные различным аспектам взаимосвязей между разнообразными компонентами природных комплексов.

Книга Дж. Б. Харборна «Введение в экологическую биохимию» представляет для читателя несомненный интерес. Автор собрал, систематизировал, дал объективный и полный анализ очень разнородного и обширного материала. Несмотря на сложность и запутанность темы, материал изложен очень доступно

и увлекательно. Можно только выразить благодарность автору за то, что ему удалось так удачно синтезировать огромный и сложный материал и изложить его в определенном ключе. При этом через всю книгу, предлагаемую в качестве учебника для студентов, красной нитью проходит мысль о тесной взаимосвязи всех компонентов живой системы. Автор пытается проанализировать причины, обуславливающие весь сложный комплекс взаимоотношений и взаимодействий в живой природе.

Книга Дж. Б. Харборна может служить хорошим примером современного комплексного исследования. Изучая ее, читатель убеждается в необходимости содружества естественных наук, которые обмениваются не только техническими достижениями и методическими подходами, но и идеями для раскрытия основных сторон явлений и их наиболее существенных связей.

На русском языке появилась очень интересная и важная книга, перевод которой будет способствовать развитию экологической биохимии в нашей стране.

Б. М. Граевская

Список дополнительной литературы на русском языке

1. Гиляров М. С., Винберг Г. Г., Чернов Ю. И. Экология — задачи и перспективы. Природа. — М.: 1977, № 5, стр. 3—11.
2. Генкель П. А. Физиология жаро- и засухоустойчивости растений. — М.: Наука, 1982.
3. Новиков Г. А. Очерки истории экологии животных. — Л.: Наука, 1980.
4. Слоним А. Д. Экологическая физиология животных. — М.: Высшая школа, 1971.
5. Слоним А. Д. Учение о физиологических адаптациях. Сб.: Экологическая физиология животных, гл. 3, стр. 79—173. — Л.: Наука, 1979.
6. Шварц С. С. Метаболическая регуляция роста и развития животных на популяционном и организменном уровнях. Изв. АН СССР, сер. биологическая, № 6, 1976.
7. Шварц С. С., Пястолова О. А., Добринская Л. А., Рункова Т. Г. Эффект группы в популяциях водных животных и химическая экология. — М.: Наука, 1976.
8. Шварц С. С. Внутривидовая изменчивость и видообразование, эволюционный и генетический аспекты проблемы. В сб. Успехи современной териологии под ред. акад. Соколова В. Е. — М.: Наука, 1977.
9. Шилов И. А. Эколого-физиологическое изучение популяции у млекопитающих. — М.: МГУ, 1977.
10. Феромоны и поведение. Сб. под ред. акад. Соколова В. Е. — М.: Наука, 1982.
11. Ковальский В. В. Геохимическая среда и жизнь. XXI чтение им. В. И. Вернадского, — М.: Наука, 1982.

Предисловие автора к первому изданию

В последнее десятилетие мы были свидетелями роста нового междисциплинарного направления исследований, которое обозначают как экологическая биохимия, химическая экология или фитохимическая экология и которое занимается изучением биохимических основ взаимоотношений растений и животных. Развитию этого направления в немалой степени способствовали успехи в идентификации микроколичеств органических веществ, после того как при изучении биологических систем стали применять современные химические методы. Другой фактор развития — осознание экологами того факта, что химические соединения, особенно продукты вторичного метаболизма, такие, как алкалоиды, флавоноиды или терпеноиды, играют существенную роль в сложном взаимодействии природных систем: животное — животное, животное — растение или растение — растение. Еще один фактор представляет собой возможность применения этой новой информации в борьбе с насекомыми-вредителями и болезнетворными микробами сельскохозяйственных растений, а также возможность сохранения естественных сообществ. Настоящая книга представляет собой введение в эти новые развивающиеся области биохимии, которые так расширили наши знания об экологии растений и животных.

Большое количество сведений по взаимовлиянию растений и животных было опубликовано в трудах соответствующих симпозиумов, и из них почерпнуты многие материалы этой книги. Особенно интенсивно эти вопросы обсуждаются в двух трудах: «Химическая экология» (1972) под редакцией Зондхеймера и Симеона и «Фитохимическая экология» (1972) под моей редакцией. Как справочники по всем вопросам, обсуждаемым в данной монографии, представляют ценность также две другие книги: «Взаимоотношения насекомых и растений» (1973) под редакцией ван Эмдена и «Коэволюция животных и растений» (1975) под редакцией Джилберта и Равена. Выбор материала, предназначенного для иллюстрации различных взаимоотношений, представлял значительные трудности, и многие интересные исследования не удалось включить в книгу в связи с ее ограниченным объемом. Некоторые разделы, например биохимия парази-

тизма растений, были исключены, так как имеющиеся в настоящее время сведения по этому вопросу слишком фрагментарны. Однако несомненно, что со временем в новое издание можно будет включить более последовательное изложение по этим и ряду других вопросов.

В основу настоящего издания положен курс лекций, который автор читал в течение ряда лет. Курс был составлен с расчетом на студентов второго или третьего года обучения в университете на отделениях ботаники, биохимии и общей биологии. Поскольку содержание курса затрагивает разные области науки, он может быть особенно полезен для тех университетов, выпускники которых получают ученую степень и по ботанике, и по зоологии. Можно также надеяться, что книга будет иметь более общее значение в качестве вводного курса к новой области науки.

Я благодарен д-ру Мириам Ротшильд за ее предисловие, которое может служить введением к книге. Ее исследования насекомых с отпугивающей окраской проложили новые пути в науке. Своими пионерскими работами, а также поддержкой других ученых д-р Ротшильд более чем кто-либо другой способствовала становлению данного направления и появлению этой книги. Я чувствую себя также в особом долгу перед проф. Тони Суэйном за его многочисленные ценные замечания, сделанные при просмотре чернового наброска книги. Другие коллеги, особенно д-ра Рой Снейден, Кристин Вильямс и миссис Одри Уолдридж, также оказали большую помощь. И наконец, я благодарен сотрудникам издательства Academic Press за заинтересованное отношение, поддержку и организацию быстрой публикации книги.

Джеффри Б. Харборн
Лаборатория по изучению растений Реддингского университета.

Июль, 1977 г.

Предисловие автора ко второму изданию

При подготовке нового издания объем книги был увеличен с целью приведения текста в соответствие с требованиями сегодняшнего дня. Дополнительно рассмотрены результаты ряда исследований, прежде всего в области взаимоотношений растений с насекомыми и млекопитающими. Было добавлено несколько новых разделов, в том числе раздел по метаболизму ксенобиотиков у животных. С середины 1977 г. появилось так много нового материала, что подбор наиболее удачных примеров снова оказался трудной задачей. Незначительные ошибки, допущенные в тексте первого издания, были исправлены.

Необходимо подчеркнуть два общих момента при использовании книги в качестве учебного пособия для университетов. Во-первых, каждая глава в известной мере самостоятельна, так что можно изменять их последовательность сообразно с требованиями конкретного курса. Во-вторых, в библиографии к каждой главе ссылки на основные книги и обзорные статьи, которые должны быть прочитаны студентами, отделены от всех остальных ссылок.

Я благодарен своим коллегам за полезные советы, многие из которых были приняты во внимание в этом издании книги, особенно проф. Кроуфорду и д-ру Уин Джонсу за предоставление в виде рукописей их трудов, находящихся в печати. И наконец, я признателен редакционной коллегии издательства за энтузиазм и редактирование.

Джеффри Б. Харборн

Сентябрь, 1981 г.

Предисловие

Наука, говорит Франсуа Жакоб, пытается сопоставить возможное с действительным, и, поступая таким образом, она неизбежно должна отказаться от обобщающей мировой концепции. Джеффри Харборну удалось сделать обобщение в той области, где сходятся описательная биология и биохимия. В этом, возможно, главная причина того, почему чтение его книги доставляет подлинное удовольствие. Мы все с нетерпением ожидаем объяснения отношений между растениями и насекомыми с помощью экологической биохимии. Достоинство книги не только в столь ожидаемых обобщениях, но и в том, что тема представлена с завидной прямолинейностью и простотой. Перед нами мастерски выполненный обзор, так что с признательностью и удовлетворением мы впервые четко осознаем и существующее положение, и направления дальнейших исследований в данной области науки. Несмотря на сложность и запутанность темы, материал представлен просто, убедительно, логично, в строго научной манере, с исчерпывающим проникновением в суть явлений, оценкой фактов без каких-либо прикрас и в то же время с оттенком романтизма, благодаря чему автор предстает как превосходный, преисполненный энтузиазма натуралист и лабораторный исследователь.

Одна из первых попыток связать энтомологию с биохимией растений была предпринята натуралистами, работавшими в полевых условиях в период создания Британской империи. Их воображение подогревалось эволюционным значением теории предупреждающей окраски и мимикрии у бабочек. Их полные энтузиазма описания, которые ныне часто приводятся как «анекдотичные», впервые побудили меня к исследованию химии взаимоотношений чешуекрылых с растениями. Наблюдения Суннертона были особенно захватывающими. Трагично, что огромные груды заметок, которые накопились благодаря его неиссякаемой энергии, не были удовлетворительно расшифрованы после его внезапной смерти в расцвете сил. В 1915 г. он опубликовал отчет об опытах по кормлению, проведенных в Африке с удодами, птицами-носорогами и кустарницами, поедавшими бабочек. Эти опыты показали, без сомнений, что бабоч-

ки-данаиды в отличие от имитирующих их бабочек ядовиты. Он также однозначно продемонстрировал, что вкус и запах, а также химические ингредиенты, вызывающие рвоту у птиц, определяют детеррентные свойства данаид. Его описание, каким образом птицы-родители, проглотившие вызывающих у них рвоту насекомых, пытаются отвадить птенцов от поедания этих насекомых, и трогательно, и поучительно. Хотелось бы, чтобы исследования поведения в этом направлении были продолжены.

Одновременно Паултон, который поощрял Суиннертона в его экспериментах и наблюдениях и который обладал энциклопедическими познаниями в данной области, после изучения теорий Хаазе, Уоллеса, Миллера, Мельдола и Слейтера пришел к выводу, что рассуждения этих авторов оправданны. Бабочки с отпугивающей окраской, личинки которых кормятся на ядовитых растениях, могут получать защитные токсины из их листвы и служить безвредным видам моделью для подражания. Паултон начал ратовать за поиск доказательств этих теорий химическими методами. Вероятно, было необходимо, чтобы такие доказательства были представлены ученым, который одновременно был бы и биохимиком, и ботаником, и такой человек нашелся 50 лет спустя. Райхштейн, познания которого в химии растений семейств ластовневых и кирказоновых были огромны, обратил внимание на бабочек-данаид и парусников, кормящихся на этих растениях. В то же время Джейн ван Брауэр сделала большой шаг вперед, поставив ряд безупречных лабораторных опытов, доказавших действенность мимикрии. Важнейшие наблюдения, сделанные ею в дальнейшем (позднее использованные в серии статей, написанных совместно с Линкольном Брауэром), показали, что насекомые-имитаторы, так же как и те, кого они имитируют, вызывают отвращение у хищников. Эти отталкивающие ощущения обусловлены растительными токсинами, запасенными в бабочке, которая служит моделью, и оставившими прочные воспоминания у животного-хищника. Надежные химические анализы, проведенные Райхштейном, пролили новый свет на биохимические связи растительоядных животных и растений-хозяев.

В известной мере обстановка была подготовлена благодаря основанной на интуиции интерпретации Готфридом Франкелем защитной роли вторичных растительных веществ, что в свою очередь вдохновило Эрлиха и Равена на написание достопамятной статьи о коэволюции растений и бабочек. Не следует забывать и тех натуралистов, наблюдения которых послужили базой для дальнейших исследований, в частности Севастопуло, ван Сомерена и Каркассона. Как ни странно эти авторы встретились с большими трудностями при опубликовании своих поистине бесценных данных о растениях, служащих пищей для насекомых.

Все, кто интересовался экологической химией данаид, смогли воспользоваться также сведениями по общей биологии, образу жизни и миграционным обычаям бабочки-монарха, собранными и опубликованными Уркхартом.

Мы теперь вступаем в период, когда становятся очевидными такие детали взаимоотношений между растениями и насекомыми, о которых мы раньше и не подозревали. Так, самка бабочки-монарха откладывает яйца предпочтительно на растения тех видов семейства ластовневых, из которых личинка может наилучшим образом извлекать и откладывать в запас токсичные вторичные соединения. Имитаторы некоторых данаид не только внешне похожи на модель, но и способны выделять химические соединения, имитирующие действие на сердечную мышцу карденолидов.

Обнаруженная Райхштейном идентичность десяти сердечных гликозидов *D. plexippus* и растений, которые служат им пищей, по-видимому была той искрой, от которой разгорелось пламя, так как до 1966 г. немногие действительно проявляли интерес к коэволюции биохимических особенностей растений и насекомых. Такой взрыв интереса с неизбежностью привел к некоторой неразберихе, и теперь мы можем поблагодарить Джеффри Харборна за то, что он, сложив разбросанные кусочки мозаики в единую картину, осуществил синтез, обогащенный его собственными оригинальными идеями и проницательной интерпретацией.

Одна из наиболее привлекательных особенностей этой книги состоит в том, что она оставляет приоткрытыми множество путей. Легче всего, рассматривая запутанное положение вещей, создать у студента-новичка впечатление, что все теперь стало известно. Книга производит на читателя как раз обратное впечатление; десятки новых идей приходят в голову в конце каждой главы. Вызывая чувство благодарности за цельный и последовательный обзор сложного материала, книга побуждает читателя сделать дальнейший шаг вперед, а не идти по проторенному пути.

Мириам Ротшильд

Аштон Уолд
Питерборо, Англия
Июль, 1977

Глава I

Биохимическая адаптация растений к окружающей среде

I. Введение

Попытка объединить в одной книге столь различные дисциплины, как экология и биохимия, на первый взгляд может показаться невозможной. Экология — наука в большей мере описательная. Она занимается изучением взаимоотношений между живыми организмами в естественных условиях и основывается на полевых опытах. Биохимия же — наука экспериментальная, исследующая подобные отношения на молекулярном уровне в условиях лаборатории. Тем не менее в последнее время эти две ветви биологии переплелись настолько плодотворно, что в результате появилась целая новая область науки. Экологическая биохимия — только одно из многочисленных названий этого чрезвычайно интересного направления.

Для эколога знание биохимии позволило в значительной степени пролить свет на сложную взаимосвязь и коэволюционную адаптацию, существующие между растениями и животными, а также между животными и растениями. Это привело, в частности, к пониманию того факта, что растения и растительоядные животные функционально взаимозависимы и образуют так называемые «союзы защиты» (Atsatt, O'Dowd, 1976). Вместе с тем работы по экологии впервые позволили биохимикам разумно и убедительно объяснить если не весь вторичный метаболизм растений в целом, то по крайней мере некоторую его часть. Основное назначение синтеза сложных молекул терпеноидов, алкалоидов и фенолов состоит в том, что он обеспечивает растения защитными агентами, помогающими им в борьбе за выживание.

Настоящая книга имеет целью дать представление студентам о бурном развитии экологической биохимии за последнее десятилетие. Главы книги последовательно знакомят читателя с растениями, их взаимоотношениями между собой и с животными. Отношения между животными подробно рассматриваются в гл. 7. Необходимо подчеркнуть, что биохимия многих взаимодействий преднамеренно упрощена, чтобы не нарушить общую связную картину. Надо признать, что отношения между растениями и потребляющими их животными нередко слишком сложны и запутанны, и для полного выяснения определенных аспектов таких отношений могут потребоваться многие годы.

Таблица 1.1. Основные классы вторичных веществ растений, участвующих во взаимодействиях с животными

Класс	Примерное число веществ	Распространение	Физиологическая активность или свойства
<i>Азотсодержащие вещества</i>			
Алкалоиды	5500	Широко у покрытосеменных, особенно в корнях, листьях и плодах	Очень токсичные и горькие на вкус
Амины	100	Широко у покрытосеменных, чаще в цветках	Очень неприятный запах; вызывают галлюцинации
Аминокислоты (не включающиеся в белок)	400	Относительно широко, но особенно в семенах бобовых	Очень токсичные
Цианогенные гликозиды	30	Спорадически, особенно в плодах и листьях	Ядовитые (как HCN)
Глюкозинолаты	75	У Cruciferae и десяти других семейств	Едкие и горькие (как изотиоцианаты)
<i>Терпеноиды</i>			
Монотерпены	1000	Широко в ценных маслах	Приятный запах
Сесквитерпенные лактоны	600	Главным образом у Compositae, но также у других покрытосеменных	Слегка горькие и токсичные; вызывают аллергию
Дитерпены	1000	Широко, особенно в млечном соке и растительных смолах	Слегка токсичные
Сапонины	500	Более, чем у 70 семейств	Вызывают гемолиз
Лимоноиды	100	Главным образом у Rutaceae, Meliaceae и Simaroubaceae	Горькие на вкус
Кукурбитацины	50	Главным образом у Cucurbitaceae	Горькие на вкус и токсичные
Карденолиды	150	Обычно у Aprocupaceae, Asclepiadaceae и Scrophulariaceae	Токсичные и горькие
Каротиноиды	350	Всегда в листьях, часто в цветках и плодах	Пигменты
<i>Фенолы</i>			
Простые фенолы	200	Всегда в листьях, часто также в других тканях	Бактерицидные
Флавоноиды	1000	Обычно у покрытосеменных, голосеменных и папоротников	Часто пигменты
Хиноны	500	Широко, особенно у Rhamnaceae	Пигменты
<i>Другие</i>			
Полиацетилены	650	Главным образом у Compositae и Umbelliferae	Слегка токсичные

Термин «растения», часто употребляемый в книге, относится к высшим растениям, главным образом к покрытосеменным, голосеменным и папоротникам. Грибы, бактерии и вирусы входят в группу микроорганизмов; другие группы растений, т. е. водоросли, мхи и печеночники, будут упоминаться крайне редко из-за недостаточной изученности их экологической биохимии.

Выбор животных, приведенных в учебнике, ограничивается лишь экспериментально изученными видами и, конечно, не представляет царство животных в целом. Это объясняется тем, что исследования взаимоотношений растений и животных с позиций питания и защиты проводились в основном на насекомых, и только совсем недавно до некоторой степени прояснились биохимические аспекты экологии млекопитающих.

Акцент на растения в книге сделан в связи с тем, что растения богаче животных по разнообразию биохимических реакций. Хотя вторичный метаболизм обнаружен и у животных (Luckner, 1972), тем не менее свыше четырех пятых всех известных в настоящее время природных веществ имеют растительное происхождение (Robinson, 1980; Swain, 1974). Некоторое представление о многообразии вторичных веществ, обнаруженных у растений, можно получить из табл. 1.1, в которой перечислены основные классы вторичных веществ, а также коротко охарактеризовано их распространение и физиологическая активность. Большинство этих соединений будет более подробно рассмотрено в последующих главах. Богатство растений вторичными веществами отчасти объясняется таким простым фактом, что растения укоренены в земле и не могут передвигаться, поэтому они не в состоянии реагировать на окружающую среду доступными для животных способами.

В первой главе основное внимание уделено биохимической адаптации. В общем виде эта тема развивается в последующих главах, однако здесь она рассматривается более узко, как адаптация к физическому окружению. Обсуждение преднамеренно ограничено растительным миром, и сведения о его биохимической адаптации исключительно новы. О биохимической адаптации животных известно достаточно много; эта тема хорошо освещена в учебниках по сравнительной биохимии (Baldwin, 1937; Florkin, Mason, 1960—1964). Последние сведения о биохимической адаптации животных к изменениям окружающей среды приведены в монографии Смелли и Пеннока (Smellie, Pennock, 1976).

Адаптация представляет собой способность живых организмов приспосабливаться к изменяющимся условиям окружающей среды с одновременным повышением вероятности выживания и самовоспроизведения. Чрезвычайно широкое разнообразие жи-

вых форм нашей планеты (несколько миллионов видов), а также их обитание в различных естественных условиях свидетельствуют в пользу идеи о морфологической и биохимической адаптации к окружающей среде. Она основана на дарвиновском представлении о природе и подтверждена многочисленными экспериментами прошлого столетия. Идея о физиологической и биохимической адаптации живых организмов возникла позже, в период между 1920 и 1930 годами, когда эти направления получили экспериментальное развитие. Однако в последнее время биохимические аспекты адаптации растений исследованы настолько глубоко, что это дает основание для специального их рассмотрения в настоящей главе.

Под адаптацией обычно понимают длительный процесс, в который вовлечены многие поколения; наряду с этим адаптация может иметь место в жизни одного организма, и в таком случае она иногда называется акклиматизацией. Термин «адаптация» употребляется здесь главным образом в эволюционном смысле. Биохимическая адаптация весьма тесно связана с физиологической, и, в сущности, трудно иногда провести между ними границу. Физиологическая адаптация растений будет рассмотрена в книге по мере необходимости; исчерпывающую информацию по этому вопросу можно получить из обзора Левита (Levitt, 1980).

Биохимическая адаптация может осуществляться на различных уровнях метаболизма, с помощью замены аминокислот в первичной последовательности фермента или же с помощью изменения баланса изотопов. Она может также происходить в результате изменения промежуточного метаболизма, как, например, в случае ассимиляции углерода при фотосинтезе, которому будет уделено внимание в дальнейшем. Наконец, биохимическая адаптация может затрагивать вторичный метаболизм; это чрезвычайно важно при адаптации растений к поедающим их животным.

Факторы окружающей среды, оказывающие влияние на растения, в целом можно разделить на пять типов:

1) *Климатические факторы*. Они включают температуру, интенсивность света, длину светового дня, влажность и сезонные воздействия.

2) *Почвенные факторы*. Все растения, за исключением водных, эпифитов и паразитов, получают минеральное питание из почвы. Почва является также источником симбиотических микроорганизмов, в которых нуждаются, в частности, бобовые и другие азотфиксирующие растения. Вследствие контакта с почвой растения вынуждены приспосабливаться к токсичным тяжелым металлам или к чрезмерной засолености. Вместе с тем биохимический стресс у растений возможен и при недостатке минеральных солей в почве.

3) *Загрязняющие вещества*. Они присутствуют в верхних слоях атмосферы (индустриальные газы, пары бензина) или в окружающей среде (органические пестициды) и потенциально токсичны для многих растений.

4) *Животные*. В питании животных имеется некоторый элемент симбиоза с растениями. Несмотря на это, растительноядные вначале проявляют осторожное отношение к незнакомым представителям растительного царства, поскольку их жизнь полностью зависит от растений. Для растений известно очень много способов защитной адаптации. Элементы адаптации проявляются также во взаимоотношениях растений и опыляющих их насекомых.

5) *Конкуренция с другими растениями*. Конкуренция возможна как среди высших растений, так и между разными формами, например между высшими растениями и микроорганизмами.

В настоящей главе мы остановимся только на первых трех факторах: климате, почве и загрязняющих веществах. Биохимическую адаптацию растений к растительноядным животным и биохимические аспекты отношений между растениями мы рассмотрим в последующих главах книги.

II. Биохимические основы адаптации к климатическим условиям

1. Общие положения

Анатомические и морфологические аспекты адаптации растений к различным климатическим факторам изучены достаточно полно; их исследование составляет основную часть экологии растений. Хорошо известно, что многие пустынные кактусы и суккуленты адаптируются к засушливым условиям жизни и способны сохранять влагу под палящим солнцем пустыни. Они обеспечивают себе выживание посредством увеличения поверхности почвы для всасывания воды, путем снижения потерь влаги листьями, а также благодаря запасанию избытка воды в тканях. Биохимические аспекты адаптации к климатическим условиям рассматриваются гораздо реже. В то же время с практической точки зрения все острее ощущается необходимость в изучении именно биохимических особенностей этого процесса.

В последние годы широко проводились исследования по гормональному контролю потерь воды растениями абсцизовой кислотой, которая регулирует закрывание устьиц. Выведение засухоустойчивых видов сельскохозяйственных культур, предназначенных для выращивания в районах, граничащих с пустынями, представляет собой насущную необходимость. В Израиле, например, физиологи растений работают над выведением сельско-

хозяйственных культур, которые хорошо росли бы в условиях Негевской пустыни. Вместе с тем хорошо известно, что существуют растения, вынужденные приспосабливаться к избытку влаги, и в настоящее время имеются некоторые сведения об адаптации промежуточных стадий их метаболизма к затоплению корневой системы. Кроме того, у растений, произрастающих в холодном климате, происходят биохимические изменения компонентов клеточного сока. Наиболее ярким примером длительной биохимической адаптации к климату, обнаруженным в последние годы, является особый фотосинтетический путь, который появился у тропических растений в ответ на жаркие и засушливые условия. Все эти вопросы будут детально рассмотрены в последующих разделах.

2. Фотосинтез у тропических растений

После опытов Варбурга (1920 г.) по ингибированию фотосинтеза O_2 выяснилось, что у растений умеренного пояса под воздействием высоких температур (например, в жаркий летний день) интенсивность фотосинтеза не возрастает в той мере, как

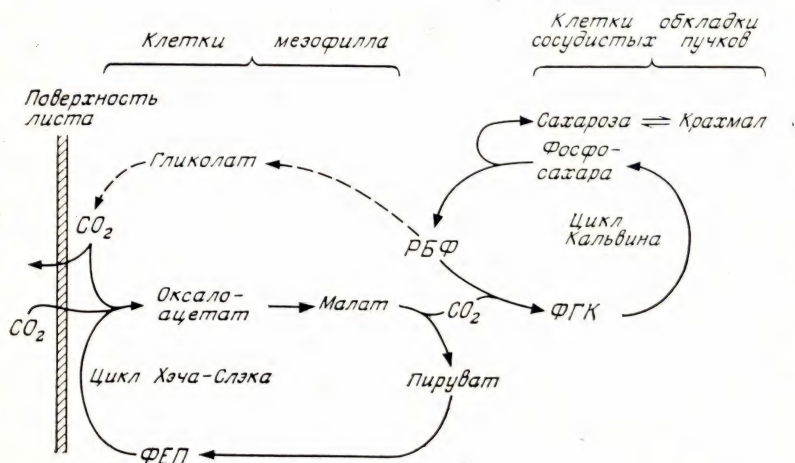


Рис. 1.1. Модификация пути усвоения углерода при фотосинтезе (путь Хэча — Слэка). ФЕП — фосфоенолпируват; РБФ — рибулозобисфосфат; ФГК — фосфоглицериновая кислота.

это следует из теории. При этом эффективность включения атмосферной CO_2 в сахара ограничена потерями углерода, утекающего из известного цикла Кальвина через рибулозобисфосфат и гликолат (рис. 1.1), так что часть исходного количества

фиксированной растениями CO_2 теряется в процессе «фотодыхания» на поверхности листа. Такие потери, вызываемые кислородным ингибированием, у растений умеренных широт не слишком серьезны, поскольку здесь высокие температуры относительно редки. Однако для тропических растений они должны быть более существенны.

В последнее время были получены доказательства, что тропические растения, такие, как сахарный тростник, проявляют устойчивость к ингибированию высокими парциальными давлениями O_2 и способны к эффективному фотосинтезу в условиях жаркого климата. При этом было показано, что тропические растения имеют биохимические особенности, отличающие их от растений умеренных широт (Hatch, Slack, 1970; Bjorkman, Berry, 1973). Если листья сахарного тростника выдержать в атмосфере $^{14}\text{CO}_2$ в течение нескольких секунд, то в первую очередь метаются четырехуглеродные органические кислоты, а не кислоты цикла Кальвина. Такие растения имеют иной путь усвоения углерода, включающий новую циклическую систему, называемую путем Хэча — Слэка, по которому CO_2 транспортируется с поверхности листа внутрь, где происходит цикл Кальвина (Coombs, 1971). Растения с путем Хэча — Слэка в результате накапливают CO_2 , которая в противном случае была бы потеряна в процессе фотодыхания, и «перебрасывают ее назад» в цикл Кальвина для преобразования в сахарозу (рис. 1.1). Такие тропические растения называют C_4 -растениями (поскольку в цикле Хэча — Слэка образуются четырехуглеродные органические кислоты), чтобы отличать их от растений, использующих только цикл Кальвина, которые принято называть C_3 -растениями.

Изменения в биохимических превращениях коррелируют с анатомическими особенностями: у растений с C_4 -путем имеются специальные клетки мезофилла, в которых протекает этот путь; непосредственно к ним примыкают клетки обкладки сосудистых пучков, осуществляющие цикл Кальвина. Анатомические отличия C_4 -растений были обнаружены задолго до того, как впервые выявили особенности их метаболизма. Эти отличия тропических видов описаны как «кранц-синдром». Помимо анатомических признаков C_4 -растения можно определить по относительному поглощению $^{13}\text{CO}_2$ и $^{12}\text{CO}_2$ этими растениями. Отношение $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ измеряется по углероду, фиксированному в виде сахарозы, и может быть определено даже в гербарном материале. У C_4 -растений оно колеблется между —9 и —18, в то время как у C_3 -растений — между —21 и —38 (Gibbs, Latzko, 1979).

Путь Хэча — Слэка впервые обнаружен у сахарного тростника *Saccharum officinarum*, представителя сем. злаковых Gramineae. Последующие исследования показали, что этот путь встречается у большинства тропических и субтропических злаков под-

сем. Eragrostoideae, Panicoideae, и Arundinoideae (Brown, 1975). Способностью к оптимальному фотосинтезу в условиях тропического климата обладают не только злаки, но и по крайней мере еще 10 семейств, к которым относятся тропические растения. Сюда входят Сурегасеae, Compositae, Euphorbiaceae, Zygophyllaceae и несколько семейств Centrospermae. У Сурегасеae распределение C_4 -растений коррелирует с таксономией; данный

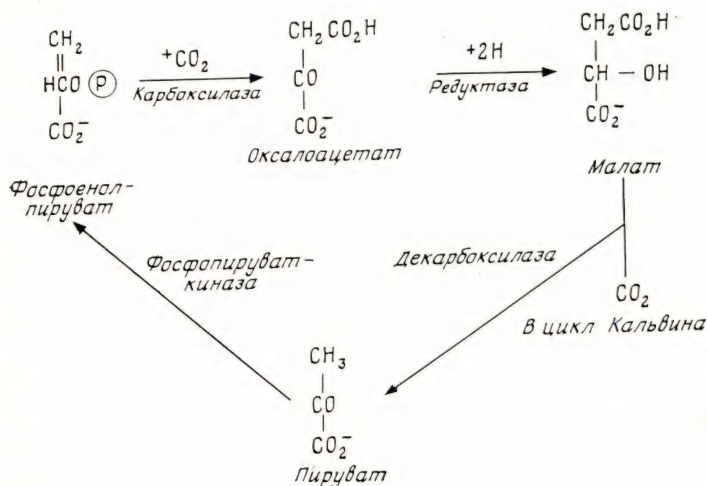


Рис. 1.2. Схема химических реакций C_4 -пути.

путь встречается исключительно в трибах Surereae и Fimbristylideae семейства Sureroideae (Raynal, 1973). В целом растения с C_4 -путем все травянистые, и очевидно, что C_4 -путь эволюционно более совершенная форма по сравнению с C_3 -путем.

Схема пути усвоения углерода в растениях, приспособленных к тропическому климату, приведена на рис. 1.1. По существу, цель пути Хэча — Слэка заключается в переносе CO_2 с поверхности листа непосредственно к месту фотосинтеза внутри хлоропласта. Сначала CO_2 связывается с фосфоенолпируватом (ФЭП; рис. 1.2), в результате чего образуется щавелевоуксусная кислота, которая затем восстанавливается до яблочной кислоты; последняя в свою очередь декарбоксилируется с образованием пирувата. CO_2 , высвободившаяся на этой стадии, вступает в цикл Кальвина, реагируя с рибулозобисфосфатом, что приводит к образованию фосфоглицериновой кислоты — первого трехуглеродного соединения цикла Кальвина. Большинство ферментов, принимающих участие в C_4 -пути, присутствует в клетках всех

растений. Вместе с тем у C_4 -растений имеется особый фермент, а именно пируваткиназа, регенерирующая ФЕП из пирувата в конце цикла (рис. 1.2). Однако получены доказательства в пользу того, что для эффективного функционирования C_4 -пути требуются иные формы ферментов (или изозимы) по сравнению с C_3 -путем. Для успешной реализации C_4 -пути большое значение имеет также перестройка клеток и мембран, позволяющая свободно перемещаться C_4 -кислотам и пирувату между клетками двух типов.

Накопленные данные указывают на то, что C_4 -растения произошли от C_3 -растений; если это так, то не исключено, что в природе существуют растения с промежуточным путем фотосинтеза. Однако до недавнего времени все изученные растения относились лишь к тому или иному типу. Существование C_3 - и C_4 -видов растений внутри одного и того же рода, как, например, у *Atriplex* (Chenopodiaceae), дало повод предположить, что растения со смешанным типом можно получить путем простого перекрестного скрещивания. Однако оказалось, что такие гибриды с точки зрения фотосинтеза относятся к C_3 -растениям, несмотря на присутствие у них некоторых признаков C_4 -растений. В результате продолжительных поисков среди субтропических растений недавно обнаружено несколько C_3 — C_4 -интермедиатов, причем одним из наиболее полно изученных является злак *Panicum milioides* (Rathnam, Chollet, 1980). Эти растения анатомически отличаются как от C_3 -, так и от C_4 -растений; они обладают C_4 -механизмом фотосинтеза, однако менее эффективным по сравнению с истинными C_4 -видами. Наконец, в пользу происхождения C_4 -видов от C_3 -видов свидетельствуют эксперименты, в которых показан переход C_3 -фотосинтеза в C_4 -фотосинтез на различных листьях одного и того же C_4 -растения, в частности *Zea mays* (Crespo et al., 1979).

В отношении C_4 -растений можно отметить еще один момент: адаптация к сохранению эффективного фотосинтеза в тропиках, по-видимому, имеет дополнительное преимущество — она обеспечивает защиту растений от растительноядных. В опытах Касвелла с сотрудниками убедительно показано, что растительноядные предпочитают C_3 -растения C_4 -растениям, если им предоставить свободу выбора (Caswell et al., 1973). Причина этого заключается, по-видимому, в анатомических особенностях, называемых «кранц-синдромом». Так, у C_4 -растений крахмал глубоко удален от поверхности листа и, следовательно, менее доступен для потребителей. Кроме того, обкладка сосудистых пучков у C_4 -растений, по-видимому, жестче, а содержание лигнина у C_4 -растений значительно выше, чем у C_3 -растений. Наконец, показано, что C_4 -растения уступают C_3 -растениям в содержании азота.

Основным стрессовым фактором окружающей среды для C_4 -растений является высокая дневная температура; растения, произрастающие в засушливых местах тропиков и субтропиков, подвержены воздействию засухи. Особенно страдают от нее пустынные растения, которые противостоят засухе благодаря суккулентному характеру произрастания и запасанию имеющейся воды (см. также с. 26). Давно известно, что многие суккуленты, например *Kalanchoe daigremontiana*, обладают уникальным свойством накапливать в листьях в ночное время органические кислоты, главным образом яблочную, и расходовать их в течение следующего дня. Растения с такого рода особенностями встречаются преимущественно среди представителей сем. *Cras-sulaceae*, а подобное явление получило название «САМ-метаболизм»¹. Благодаря последним исследованиям (Kluge, Ting, 1978) выяснилось, что САМ-растения — это, в сущности, особый тип C_4 -растений, для которых характерно чередование на протяжении суток двух циклов: Хэча — Слэка и Кальвина. Кроме того, САМ-растения представляют собой уникальный пример биохимической адаптации фотосинтеза, направленной на сохранение влаги в засушливых местах обитания.

Путь усвоения углерода у САМ-растений, схематически изображенный на рис. 1.3, определяется открыванием и закрыванием устьиц. Так, ночью, когда потери воды на транспирацию минимальны, устьица открываются и поглощенная CO_2 связывается с фосфоенолпируватом с последующим образованием щавелевоуксусной кислоты, а затем яблочной. Последняя сохраняется в вакуолях до утра. С рассветом растение закрывает устьица, чтобы не допустить испарения воды в течение жаркого дня. В то же время вступает в действие второй углеродный цикл, а накопленная за ночь яблочная кислота становится основным источником CO_2 , из которой затем синтезируются сахара в цикле Кальвина. Таким образом, САМ-растения функционально сходны с C_4 -растениями, с той лишь разницей, что у САМ-растений последовательное карбоксилирование фосфоенолпирувата и рибулозобисфосфата разделены во времени на протяжении суток, а у C_4 -растений — в пространстве, т. е. анатомически. При благоприятных условиях фиксация углерода у САМ-растений осуществляется исключительно за счет C_3 -пути. Подобные исследования позволили установить, что САМ-метаболизм — это специальный приспособительный механизм ксерофитов к суровым условиям пустыни.

САМ-растения находят в природе такое же распространение, как и C_4 -растения; они обнаружены среди представителей 18

¹ От англ. Crassulacean Acid Metabolism — метаболизм кислот у *Crassulaceae*. — Прим. перев.

семейств и 109 родов. Оба типа метаболизма могут встречаться у растений одного и того же семейства, но у разных видов. Например, среди растений семейства *Euphorbia* C_4 -путь находят у североамериканских субтропических видов, а путь САМ — у видов африканской тропической зоны. Хотя о существовании двух

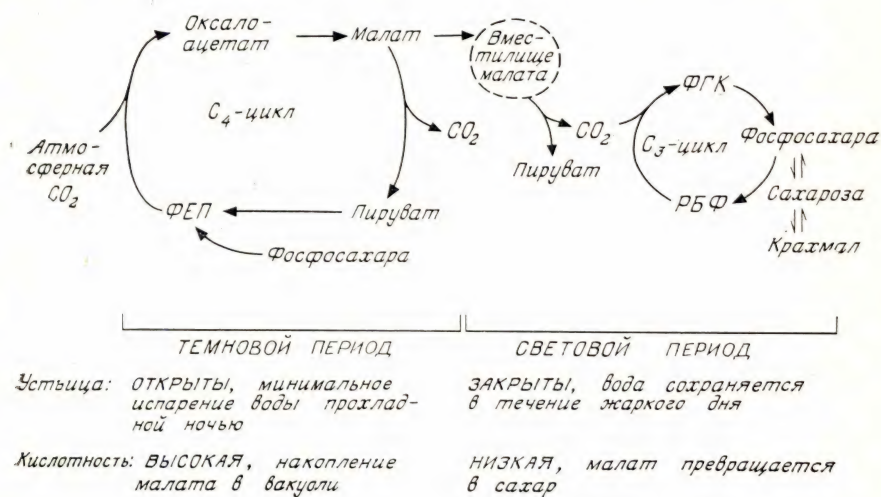


Рис. 1.3. Схема фотосинтеза у САМ-растений. ФЕП — фосфоенолпируват; РБФ — рибулозобисфосфат; ФГК — фосфоглицериновая кислота.

модификаций углеродного пути известно давно, сравнительно немногие растения достаточно полно изучены биохимически; вполне возможно, что в результате последующих исследований выявятся иные адаптивные формы фотосинтетического пути углерода.

3. Адаптация к холоду

Многие растения и животные обладают способностью выживать в суровых условиях северных и арктических районов земного шара. Для насекомых показано, что холодоустойчивость у них достигается простым способом — синтезом глицерола (рис. 1.4), действие которого в качестве антифриза подобно действию этиленгликоля в радиаторе автомобиля. У высших растений адаптация к холоду, по-видимому, более сложный процесс, чем у насекомых (Levitt, 1980). Однако тот факт, что холодоустойчивость коррелирует с повышением содержания сахаров в клеточном соке, не вызывает сомнений. По данным некоторых

авторов, искусственное введение сахаров в растения обеспечивает им устойчивость к морозу.

Состав сахаров у холодоустойчивых растений варьирует от растения к растению. Чаще всего это три обычных сахара: глюкоза, фруктоза и сахароза с примесью олигосахаридов, таких, как рафиноза. Многоатомные спирты, в частности маннитол, сорбитол и глицерол (рис. 1.4), которые, по-видимому, могут действовать в качестве антифризов, встречаются реже. Однако

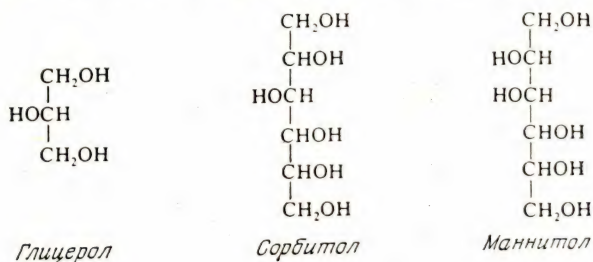


Рис. 1.4. Структура многоатомных спиртов.

эти спирты обнаружены в довольно больших количествах (до 40% суммарного содержания сахаров) у гардении, яблони, рябины и граната (Sakai, 1960; 1961; Sakai, Yoshida, 1968).

Вопрос о том, играют ли сахара решающую роль в устойчивости растений к холоду, пока еще не вполне ясен. По всей вероятности, они обеспечивают растениям защиту от мороза по крайней мере двумя способами. Во-первых, посредством осмотического эффекта, в результате которого уменьшается вероятность образования в вакуолях больших количеств кристаллов льда. Во-вторых, благодаря метаболитическому эффекту; в этом случае сахара превращаются в протоплазме в различные строительные блоки, необходимые растению, и тем самым выполняют дополнительную защитную функцию. Однако остается неясным вопрос, опосредованы ли эти эффекты превращением сахаров в многоатомные спирты, или это более сложный биохимический процесс.

4. Адаптация к затоплению

Целый ряд растений обладает способностью произрастать в долинах рек, затопленных тальми водами. Их корневая система подвергается затоплению. Некоторые растения в погруженном в воду состоянии проводят до полугода; в остальное время они находятся в достаточно сухих условиях. Эти растения способны регулярно, с интервалом в шесть месяцев, приспосабливать свой

метаболизм к влажным или сухим условиям жизни. К таким растениям относятся: касатик *Iris pseudacorus*, и ситник *Juncus effusus*. Интересно, что устойчивость к затоплению может варьировать даже внутри вида: в частности, у крестовника *Senecio vulgaris* наряду с толерантными обнаружены также нетолерантные подвиды.

Чтобы обеспечить себе выживание при переходе из аэробных условий в полуанаэробные, возникающие в результате затопле-



Рис. 1.5. Возможные конечные продукты гликолиза в условиях аноксии.

ния, растения вынуждены перестраивать дыхательный путь в клетках корневой системы. Основная проблема для затопленных корней состоит в том, что в отсутствие кислорода образовавшийся во время гликолиза пируват используется на накопление ацетальдегида, который в случае высокого уровня индуцированной алкогольдегидрогеназы превращается в этанол (рис. 1.5). Известно, что этанол высокотоксичен для растительных клеток даже в очень малых количествах. Такие растения, как рис, способны выводить этанол из корневых клеток благодаря изобилию воды на рисовых полях. Между тем для толстых корней многих древесных растений адаптация к алкогольному отравлению может играть существенную роль в борьбе за выживание. Известно, что накопленный таким образом этанол вызывает гибель нетолерантных видов растений.

Еще одна важная проблема анаэробного дыхания заключается в низком энергетическом выходе этого процесса. Кроме того, затопленные растения сталкиваются с другими трудностями, а именно с токсичностью неорганических ионов, например ионов

железа, возникающей в результате заболачивания почвы, а также с нарушением гормонального баланса в клетках корней.

Для объяснения устойчивости некоторых видов растений к затоплению Крауфорд (Crawford, 1972, 1980) выдвинул следующую гипотезу: в условиях затопления гликолитический путь преобразуется таким образом, что промежуточные продукты расщепления углеводов, например фосфоенолпируват, превращаются не в токсичный этанол, а в иные продукты, такие, как малат, лактат или аланин (рис. 1.5), безвредные для затопленных корней. Интересно, что ныряющие пресмыкающиеся, птицы и млекопитающие при погружении в воду реагируют на аноксию накоплением того или иного из этих продуктов (Crawford, 1978). В пользу этой гипотезы говорят косвенные данные по накоплению в клетках затопленных в зимний период корней определенных метаболитов: малата у ситника *Juncus effusus*, шикимовой кислоты у касатика *Iris pseudacorus* и глицерола у ольхи *Alnus incana*.

Попытки подтвердить эту гипотезу более прямыми экспериментами не имели большого успеха. В частности, при исследовании корней трех устойчивых к затоплению видов растений в условиях кислородной недостаточности не удалось обнаружить каких-либо отклонений в гликолитическом пути. Более того, в этих опытах показан существенный рост активности алкогольдегидрогеназы и увеличение образования этанола как следствие затопления (Smith, Ap Rees, 1979). Скорее всего эти опыты не адекватны истинной ситуации, для которой характерна неполная аноксия, и разумеется, для подтверждения этой гипотезы необходимы дальнейшие исследования. В связи с тем что адаптация к затоплению обнаружена у различных групп высших растений, по-видимому, успех в борьбе таких растений против алкогольного отравления определяется разнообразием путей метаболизма.

5. Адаптация к засухе

Растения, произрастающие в условиях сухого климата, способны переносить засуху и называются ксерофитами. Пустынные и высокогорные растения преодолевают засуху благодаря морфологическим или анатомическим приспособлениям. Кактусы, например, покрыты толстым слоем воскообразной кутикулы, а наличие у них колючек вместо листьев сводит до минимума потерю воды на испарение.

Устойчивые к засухе растения можно разбить на две группы: растения, сохраняющие воду, и растения с повышенной способностью поглощать воду (Levitt, 1980). Если для последних засухоустойчивость обеспечивается главным образом за счет фи-

физиологического механизма, то для первых также и за счет биохимических изменений. Одним из способов сохранения воды в листьях является сокращение времени для открывания устьиц или открывание их только в ночное время. Закрывание устьиц контролирует гормон абсцизовая кислота. Накопленный экспериментальный материал убедительно показывает, что для засухоустойчивых растений характерно высокое содержание этого весьма важного гормона. Так, в листьях пшеницы уже через

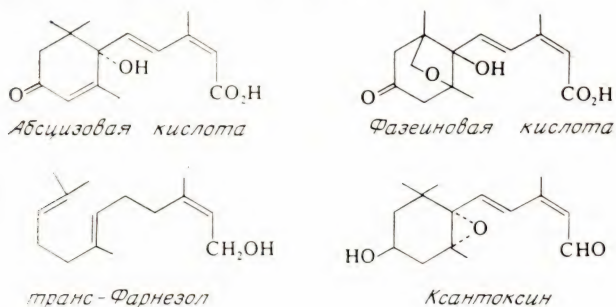


Рис. 1.6. Сесквитерпеноиды, вызывающие закрывание устьиц у растений.

4 ч после начала завядания содержание абсцизовой кислоты возрастает в 40 раз. По данным ряда авторов, оно продолжает увеличиваться в течение 48 ч (Wright, Hiron, 1969; Milborrow, Nodde, 1970).

Действие абсцизовой кислоты обратимо, и при достаточном обеспечении водой ее уровень восстанавливается до нормального. Образованная в ответ на неблагоприятные условия абсцизовая кислота впоследствии не разрушается, а запасается в листьях в неактивной форме и, по-видимому, в дальнейшем используется растением в ответ на водный стресс. Помимо абсцизовой кислоты, закрывание устьиц контролируют еще три родственных сесквитерпена (рис. 1.6); в частности, фазениновая кислота и *транс*-фарнезол вызывают закрывание устьиц у растений *Vitis vinifera* и *Sorghum* соответственно (Loveys, Kriedemann, 1974; Wellburn et al., 1974). Механизм действия данных сесквитерпенов на устьичный аппарат пока еще не вполне ясен, тем не менее известно, что при стрессовой ситуации абсцизовая кислота выходит из хлоропластов клеток мезофилла и движется к замыкающим клеткам. *Транс*-фарнезол, по-видимому, не способен заменить абсцизовую кислоту в этом процессе у *Sorghum*, однако он вызывает изменения в проницаемости хлоропластных мембран, так что абсцизовая кислота свободно попадает в цитоплазму (Mansfield et al., 1978).

Теоретически для того, чтобы снизить уровень транспирации и таким образом уменьшить потребность растений в воде, было бы весьма полезно опрыскивать листья растений экзогенной абсцизовой кислотой или одним из названных сесквитерпенов. Однако такая обработка крайне невыгодна, поскольку связана с огромными затратами гормона, который быстро разрушается при наружном нанесении на растения. Кроме того, снижение интенсивности фотосинтеза и урожайности, которое вызвано закрыванием устьиц, по-видимому, наносит растению заметный ущерб, что гораздо важнее, чем сохранение воды в листьях.

Еще одним проявлением биохимической адаптации растений к недостатку воды является накопление пролина. При сравнении засухоустойчивых и чувствительных к засухе растений, относящихся к одному виду, оказалось, что у первых содержание пролина существенно выше, чем у последних. Так, у ячменя для обеспечения устойчивости к засухе интенсивное образование пролина поддерживается на постоянном уровне (Singh et al., 1972). Содержание пролина нередко может составлять до 30% пула свободных аминокислот. Так, например, у бермудской травы (*Cynodon dactylon*) под влиянием водного стресса содержание пролина возрастает до 1,2 мг/г сухого веса. Весьма вероятно, что повышение уровня пролина в растительных клетках может служить симптомом какой-то более существенной адаптации к водному стрессу. Не исключено также, что пролин благодаря своим особым осмотическим свойствам способен удерживать воду в растительных клетках и таким образом вносить вклад в устойчивость к засухе (см. также роль пролина в адаптации галофитов, с. 35).

III. Биохимическая адаптация к почве

1. Токсичность селена

Селен, так же как и сера, относится к шестой группе периодической системы, но в отличие от серы обычно он не имеет особого значения для растений. Поскольку селен и сера очень близки по своим свойствам, селен может заменять серу в биохимических системах. Именно благодаря этой способности селен включается в аминокислоты, затем в белок, селенопротеин, и в таком виде становится токсичным. Селен даже в очень малых количествах токсичен для всех живых организмов.

В почве селен находят главным образом в связанной форме, поэтому обычно он не опасен для растений. Однако в некоторых районах земного шара встречается почва с чрезмерно высоким содержанием селена, поглощаемого растениями. Это пастбища в Центральной Азии, Австралии и в Северной Америке. Вследст-

вие высокого содержания селена в почве у пастбищных животных наблюдаются симптомы отравления. Токсикоз выражается как в острой, так и в хронической форме, а длительное употребление селена с растительной пищей приводит к смерти. Одним из симптомов отравления селеном у овец является выпадение шерсти с образованием плешей. Зарегистрированы также смертельные случаи среди людей. Однако пристальный интерес к этому явлению возник лишь в 30-е годы. Оказалось, что причина отравления и гибели крупного рогатого скота и овец заключается в том, что некоторые виды растений приспособляются к избытку селена, накапливают его в своих клетках и служат причиной отравления поедающих их животных (Rosenfeld, Beath, 1964).

Многие растения, способные адаптироваться к высокому содержанию селена в почве, принадлежат к роду *Astragalus* семейства бобовых, и в большинстве опубликованных работ исследования проводились именно на этих растениях. Из 500 видов *Astragalus* североамериканской флоры около 25 видов приспособились к селену и называются аккумуляторами селена. Не приспособленные к селену растения не могут расти в местах с избыточным его содержанием. Способность таких аккумуляторов, как *A. bisulcatus* и *A. pectinatus*, накапливать селен чрезвычайно высока; они содержат свыше 5000 ч. на млн. селена, в то время как не накапливающие селена растения содержат менее 5 ч. на млн. Представление об опасности этих растений для животных и человека можно получить из публикаций, в которых сообщалось о появлении токсических симптомов у обработанных селеном (5 ч. на млн.) растений *Trifolium* и у травоядных животных, в рацион которых входил 1 пикомоль селена (Shrift, 1969; 1972).

Возникает вопрос: каким образом этим растениям удастся накапливать селен без какого-либо ущерба для себя? Ответ, по-видимому, заключается в способности растений-аккумуляторов отделять неорганическую серу (в виде сульфата) от неорганического селена (в виде селената или селенита) при поступлении их в растение и направлять селен на синтез аналогов небелковых аминокислот (рис. 1.7). Эти аминокислоты структурно отличаются от двух стандартных серусодержащих аминокислот, цистеина и метионина, и вследствие этого не участвуют в синтезе белка. Селенсодержащие аминокислоты затем изолируются в вакуолях клеток листа и тем самым становятся совершенно безвредными для растения, но, разумеется, крайне опасны для любых растительноядных животных.

В не приспособленных к селену растениях поглощенный из почвы селен (см. рис. 1.7) используется для синтеза белковых аминокислот, в которых сера заменена на селен. Хотя селено-

цистеин и селенометионин, по-видимому, вредны сами по себе, более существенный ущерб они наносят, ошибочно включаясь вместо серосодержащих аминокислот в ферментные белки. Токсичность в этом случае может быть обусловлена заменой цистеина на селеноцистеин и образованием нефункциональных белков, в которых полипептидные цепи вместо S—S-связей удерживаются более лабильными Se—Se-связями. В последней работе

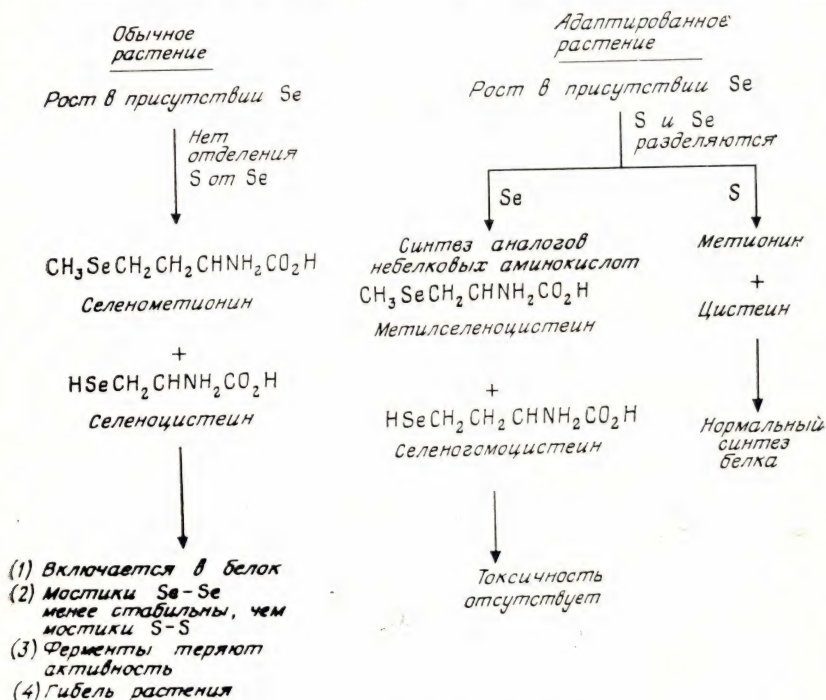


Рис. 1.7. Адаптация растений к селену.

Брауна и Шрифта (Brawn, Shrift, 1980) показано, что после введения растениям *Vigna radiata* селената обнаруживается селеноцистеин в составе белковой фракции. Любопытно, что бактерия *Escherichia coli* успешно росла на среде с селенометионином, который замещал до 150 остатков метионина в β-галактозидазе. При этом, несмотря на значительные изменения свойств селено-β-галактозидазы, она инактивировалась не полностью. Таким образом, селенометионин, по-видимому, менее опасен для клетки, чем селеноцистеин.

Две небелковые селенсодержащие аминокислоты, синтезированные в клетках аккумулятора *Astragalus*, представлены на

рис. 1.7; у этих растений обнаружено также несколько других аналогов, в частности селенметилцистеинсульфоксид, γ -глутамил-Se-метилцистеин и его сульфоксид. Подобные аминокислоты найдены не только в листьях, но и в семенах; в связи с этим исследования по определению аккумуляторов селена среди представителей рода *Astragalus* можно проводить как на листьях, так и на семенах (Dunnill, Fowden, 1967). Аккумулирующие виды прекрасно растут в присутствии солей селена в почве. Так, в условиях лаборатории было показано, что при внесении в почву селената рост таких растений стимулировался. Аналогично этому некоторые галофиты лучше растут в присутствии NaCl, чем в его отсутствие (с. 34).

2. Токсичность тяжелых металлов

Самым ярким примером способности растений приспосабливаться к высокому содержанию токсичных металлов в почве является быстрое заселение обработанных после добычи тяжелых металлов отходов такими злаками, как полевица *Agrostis tenuis* и овсяница *Festuca ovina*. Так, некоторые виды *A. tenuis* достаточно хорошо растут на почвах, содержащих до 1% свинца. Брэдшоу и сотр. (Gregory, Bradshaw, 1965; Smith, Bradshaw, 1970) исследовали генетические аспекты этого явления у растительных сообществ рудников Северного Уэльса. Оказалось, что устойчивые к свинцу, меди и цинку популяции развиваются довольно быстро; при определении биохимических основ толерантности такие растения могут служить объектом исследования. Хотя точный механизм адаптации к тяжелым металлам пока еще не известен, однако некоторые предпосылки для его выяснения имеются.

Первым важным участком, на который воздействуют тяжелые металлы, является поверхность корней. Происходящие здесь биохимические изменения описаны Вулхаузом (Woolhouse, 1970), который исследовал активность кислых фосфатаз в корнях *Agrostis tenuis*. Согласно его данным (рис. 1.8), ферменты корней приспосабливаются к высоким концентрациям металлов и способны функционировать, несмотря на высокое содержание токсичных элементов в окружающей среде. Весьма вероятно, что в поверхностных клетках корней присутствует несколько форм (или изозимов) кислой фосфатазы и под влиянием окружающей среды происходит их отбор. Действительно, показано, что у толерантных клонов набор изозимов шире, чем у нетолерантных экотипов (Сох, Thurgan, 1978).

Истинный механизм накопления токсичных металлов растениями не совсем ясен. Один из возможных механизмов состоит в способности специфических белков клеточной стенки связы-

вать различные тяжелые металлы и таким образом инактивировать их. Это предположение подтверждается опытами по дифференциальному включению радиоактивных металлов в корни устойчивых популяций *Agrostis tenuis*, в результате чего метка накапливается во фракции клеточных стенок (Turner, Marshall, 1972).

Известны популяции растений, которые обладают способностью адаптироваться не только к свинцу, но и к другим тяже-

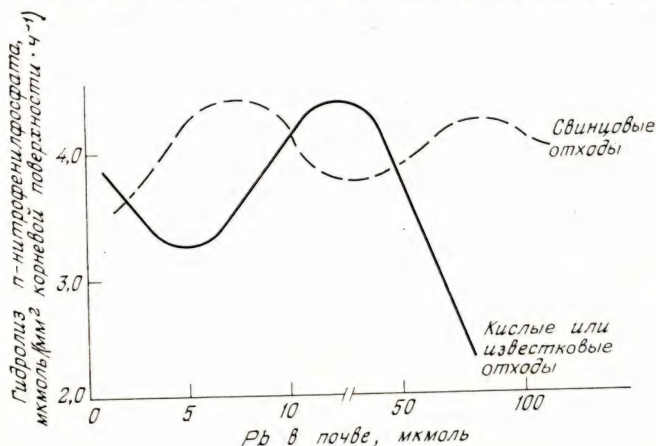


Рис. 1.8. Активность кислых фосфатаз в корнях *Agrostis tenuis*.

лым металлам; так, имеются сведения о существовании толерантности к меди, кадмию, цинку, олову и никелю. Как предполагают, у большинства растений толерантность к меди и цинку обеспечивается на уровне поглощения и накопления этих металлов, причем эти процессы могут осуществляться посредством нескольких механизмов. Так, в работе Шиллера (Schiller, 1974) приводятся данные о весьма высокой устойчивости к металлам мембран толерантных к меди рас *Silene cucubalus*, которые могут ограничивать поступление меди в растения в том случае, когда она находится в ионной форме. Таким образом, устойчивость к меди, по крайней мере у одного из высших растений, достигается, очевидно, путем исключения иона меди; сходным образом адаптируется водоросль *Chlorella vulgaris* (Foster, 1977). Тем не менее таким растениям необходимо поступление незначительных количеств меди, поскольку она требуется для нормального метаболизма. Аналогичная ситуация наблюдается в случае устойчивости к цинку. Так, растение *Typha latifolia* выделяется среди толерантных к цинку видов вследствие плохой проницаемости его клеточной стенки для ионов цинка; при

этом клоны, выращенные на зацинкованной и нормальной почвах, одинаково хорошо переносят высокое содержание цинка в сосудах с питательной средой (McNaughton et al., 1974). Перекрестная толерантность встречается крайне редко, т. е. вид, приспособленный к цинку, обычно погибает, если он попадает в условия с избыточным содержанием меди. Вместе с тем для некоторых злаков можно получить гибриды, обладающие крестовой толерантностью к двум тяжелым металлам, например к цинку и меди, хотя эти свойства наследуются независимо (Woolhouse, 1980).

Способность некоторых растений адаптироваться к тому или иному тяжелому металлу успешно используется человеком в поисках новых месторождений. Растения-индикаторы, указывающие на присутствие в почве ценных минеральных отложений, в настоящее время широко используются в геологоразведке. Так, например, кустарник *Hubanthus floribundus* служит индикатором никеля в Австралии. Действительно, в его золе содержится до 22% этого металла. Растение *Eriogonum ovalifolium* является индикатором залежей серебра в штате Монтана, а некоторые виды *Astragalus* — индикаторами урана в штате Колорадо. Наконец, среди растительности Южной Африки обнаружено несколько накапливающих золото растений, представляющих очевидный интерес для золотодобывающей промышленности; к ним относится растение семейства толстянковых *Sedum lanceolatum*.

Морские растения также обладают способностью адаптироваться к отравлению тяжелыми металлами. Так, бурая водоросль *Ecklonia radiata* концентрирует мышьяк в прибрежной экосистеме Австралии, запасая его в своих тканях в органической форме — в виде двух производных сахаров, содержащих мышьяк. Интересно, что у таких представителей морской фауны, как омар и мерланг, мышьяк обнаружен в связанной форме — в виде арсенобетайна $\text{Me}_3\text{As}^+\text{CH}_2\text{CO}_2^-$. Скорее всего эти морские животные получают мышьяк из бурых водорослей косвенным путем — через детритоядных; при этом органическая форма мышьяка претерпевает изменения (Edmonds, Francesconi, 1981).

3. Адаптация к засолению

Растения, произрастающие на засоленной почве, а именно на соленых болотах и в пустынях или на морском побережье, принято называть галофитами. Очевидно, такие растения адаптировались к высокой засоленности почвы. Подобное представление подтверждается попытками выращивать негалофиты, или, как их называют, «гликофиты», в условиях высокого содержания хлорида натрия. У высших растений потребность в хлориде нат-

рия слишком мала (несколько ч. на млн.) и по мере повышения его концентрации очень быстро развиваются симптомы отравления. Для таких относительно чувствительных гликофитов, как томаты, горох и бобы, представляет опасность даже такая низкая концентрация NaCl, как 0,1%. Истинные галофиты, напротив, устойчивы к высоким концентрациям NaCl. Так, для стимуляции роста таких растений необходимо присутствие в почве 1—2% NaCl. Некоторые галофиты способны выдерживать до 20% NaCl в почве, хотя его уровень в наиболее засоленной почве много ниже, приблизительно 2—6% (Levitt, 1980).

К типичным береговым галофитам относятся такие представители умеренной флоры, как армерия *Armeria maritima* и подорожник приморский (*Plantago maritima*), а также растения тропических побережий: манговые деревья (*Rhizophora*, *Avecenia*) и солеросы, например *Thalassia*. Пустынные галофиты включают многие виды *Atriplex*, например *A. halimus* и *A. spongiosa*, а также *Suaeda fruticosa*. Определение галофитов не всегда четко выражено и вряд ли стоит ограничивать это понятие только теми растениями, которые произрастают в засоленных районах мира. Что касается гликофитов, то их ответы на солевой стресс могут быть различными, причем одни виды, в частности томаты и горох, чрезвычайно чувствительны, а другие, например многие злаки, весьма устойчивы к NaCl. Подробное описание экологии и общей биологии галофитов представлено в книгах Реймолда и Квина (Reimold, Queen, 1974) и Вайзеля (Waisel, 1972).

Адаптация к засолению обеспечивается одним из трех способов: накоплением соли в клеточных вакуолях (в тканях *Salicornia* обнаружен 10%-ный раствор NaCl), ограничением поступления соли в клетку, а также разведением соли после ее поглощения растением. Между галофитами и гликофитами отмечены биохимические различия, особенно в уровнях активности ферментов, однако вряд ли эти различия связаны с процессом адаптации. Так, ферменты галофитов *in vitro* не обладают большей толерантностью к высоким концентрациям солей, чем ферменты гликофитов. Добавлением NaCl до 50 ммоль/л можно вызвать стимуляцию активности некоторых ферментов, например малатдегидрогеназы, однако такая стимуляция не зависит от того, из какого растения выделен фермент — галофита или гликофита (Flowers et al., 1976). Одним из характерных симптомов избытка NaCl у конских бобов *Vicia faba* является накопление диамина путресцина (Strogonov, 1964). Этот факт, однако, можно объяснить влиянием избытка Na^+ на ограничение поглощения клеткой K^+ , поскольку известно, что у ряда растений, включая конские бобы, при дефиците K^+ также накапливается путресцин (Smith, 1965).

Таблица 1.2. Содержание глицинбетаина и пролина в растительных проростках, выращенных в низко- и высокосолевых условиях¹

Тип растения	Растение	мг/100 г сырого веса			
		глицинбетаин		пролин	
		низкая конц-я соли	высокая конц-я соли	низкая конц-я соли	высокая конц-я соли
Солечувствитель- ный гликофит	Томат	2	2	6,9	72
Солеустойчивый гликофит	Ячмень «Arimar»	32	158	0,8	22
Галофит	<i>Chloris gayana</i>	25	106	0,6	48
	<i>Atriplex spongiosa</i>	177	246	1,3	2,0
	<i>Suaeda monoica</i>	385	462	5,7	3,7

¹ Данные из работы (Storey, Wyn Jones, 1975). Сходные изменения отмечались также в корнях. Низкосолевые условия соответствуют условиям стандартного раствора Хогланда, высокосолевые условия — от 100 до 500 мМ NaCl.

В последнее время у галофитов обнаружены две крайне важные биохимические особенности: накопление белковой имино-кислоты пролина и четвертичного азотистого соединения глицинбетаина. При этом концентрация пролина у галофитов может в 10 раз превышать нормальный уровень этой иминокислоты у гликофитов (Stewart, Lee, 1974). В экстремальном случае у галофита *Triglochin maritima* свободный пролин составляет 10—20% сухого веса проростков. Высокое содержание пролина обнаружено также и у других галофитов: *Aster tripolium*, *Armeria maritima*. Следует, правда, отметить, что у некоторых галофитов, в частности у *Plantago maritima*, уровень пролина сохраняется в норме.

Значение содержания пролина в приведенных выше исследованиях подтверждается также индукцией высоких уровней этой кислоты у гликофитов, искусственно подвергающихся воздействию высоких концентраций соли (см. данные по томатам в табл. 1.2). Действительно, оказалось, что повышение содержания пролина можно индуцировать как у галофитов, так и у гликофитов при переносе их из бессолевых условий роста в условия с постепенно возрастающей засоленностью. Тот факт, что накопление пролина действительно является адаптивным ответом растений на засоленность, подтверждается также исследованиями Стюарта и Ли (Stewart, Lee, 1974), которые показали, что для удаленных от моря популяций *Armeria* характерно сравнительно нормальное содержание пролина 1,4 мкмоль/(г сырого веса), в то время как у прибрежных популяций концентрация пролина достигает 26 мкмоль/(г сырого веса).

Каким образом высокий уровень пролина обеспечивает растению солеустойчивость, точно не установлено, однако известно, что именно пролин обладает ценными осмотическими свойствами и его присутствие придает растениям способность выдерживать высокие осмотические концентрации в среде. Накопление пролина у галофитов, по-видимому, сходно с повышением его содержания у засухоустойчивых растений (с. 26). Очевидно, существует общий механизм при адаптации растений к засолению и сухому климату.

Вин Джонс с сотрудниками представили доказательства существенного вклада в устойчивость к солевому стрессу алифатических четвертичных соединений аммония (Storey, Win Jones, 1977). Наибольшее внимание в этой работе уделено холину $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ и родственной кислоте бетанину $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CO}_2^-$. Оба соединения широко распространены среди растений; известно, что холин входит в липидный состав мембран, однако для глицинбетаина подобная роль не выяснена. Измерение концентраций бетанина у растений с различной чувствительностью к соли показало, что с увеличением солевого стресса содержание бетанина значительно повышается, а содержание холина не меняется (табл. 1.2). Повышение содержания бетанина часто сопровождается повышением уровня пролина; вместе с тем имеются некоторые исключения. Так, у чувствительных к соли томатов при резком возрастании уровня пролина уровень глицинбетаина не изменяется (табл. 1.2). Однако, по данным Стори и Вин Джонса (Storey, Win Jones, 1975), у двух выбранных для исследования галофитов по мере возрастания концентрации соли содержание бетанина значительно повышается при сохранении неизменного уровня пролина.

Данные, приведенные в табл. 1.2, указывают на то, что в некотором отношении глицинбетаин может играть более существенную роль в приспособлении галофитов к солевому стрессу, чем пролин. Однако существование галофитов, неспособных накапливать глицинбетаин, ставит под сомнение такое утверждение. По всей вероятности, растения располагают несколькими механизмами адаптации к засолению. Скорее всего бетанин, подобно пролину, играет роль в регуляции осмотических процессов. Действительно, обнаружена прямая корреляция между осмотическим давлением у проростков и содержанием в них бетанина. При этом такая корреляция наблюдается как у одного растения, последовательно выращиваемого в различных солевых условиях, так и у группы растений, выращенных при различных концентрациях соли (Win Jones et al., 1977). Кроме того, представление о защитной роли глицинбетаина и пролина подтверждается отчасти отсутствием у них способности ингибировать активность ферментов даже в том случае, когда эти азот-

Таблица 1.3. Низкомолекулярные вещества, которые накапливаются в солеустойчивых высших растениях

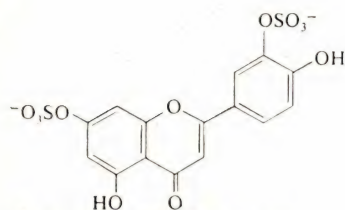
Цитоплазматический осмотик	Формула	Галофиты, у которых происходит накопление
Пролин	$\text{N}^+\text{H}_2\text{—}(\text{CH}_2)_3\text{—CHCO}_2^-$	<i>Triglochin maritima</i> Juncaginaceae
Глицинбетаин	$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{—CH}_2\text{CO}_2^-$	<i>Atriplex spongiosa</i> Chenopodiaceae
β -Триметиламинопропановая кислота	$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-$	<i>Limonium vulgare</i> Plumbaginaceae
S-Диметилсульфопропановая кислота	$(\text{CH}_3)_2\text{S}^+\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-$	<i>Spartina anglica</i> Gramineae
S-Диметилсульфопентановая кислота	$(\text{CH}_3)_2\text{S}^+\text{—}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2^-$	<i>Diplotaxis tenuifolia</i> Cruciferae
Сорбитол	$\text{CH}_2\text{OH—}(\text{CHOH})_4\text{—CH}_2\text{OH}$	<i>Plantago maritima</i> Plantaginaceae
Пиннитол	$\text{CHOH—}(\text{CHOH})_4\text{—CHO—CH}_3$	<i>Spergularia medea</i> Caryophyllaceae

содержащие соединения присутствуют в высоких концентрациях.

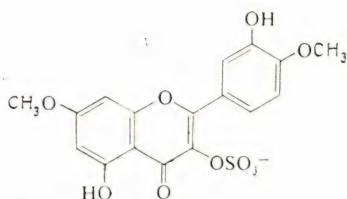
Хотя пролин и глицинбетаин относятся к наиболее распространенным соединениям, участвующим в адаптации растений к галофитным условиям, у некоторых растений они могут быть заменены веществами с близкой структурой (табл. 1.3). Оказалось, что для таких соединений характерна весьма высокая специфичность для определенных таксономических групп. Особый интерес представляют производные серы, которые, подобно глицинбетаину, являются цвиттерионами. Об одном из них, S-диметилсульфопропановой кислоте, недавно сообщалось как о цитоплазматическом осмотике морской водоросли *Ulva lactuca* (Dickson et al., 1980). Данные о присутствии в клетках высших растений — галофитов многоатомных спиртов — сорбитола и пинитола (табл. 1.3; Ahmad et al., 1979; Gorham et al., 1980) — перекликаются с сообщением о чрезмерном накоплении глицерола (до 80% сухого веса) у зеленой водоросли *Dunaliella parva* в условиях высокой засоленности (Ben-Amotz, Avron, 1973). Многоатомные спирты представляют также интерес в связи с их ролью в обеспечении холодоустойчивости (с. 24). Различные осмотики, несомненно, отличаются друг от друга по своей питательности и энергетической ценности. В связи с этим возникает вопрос, существует ли какое-либо избирательное преимущество в образовании того или иного соединения. Скорее всего таким пре-

имуществом обладают четвертичные соли аммония, поскольку присутствующий в них азот может повторно использоваться различным образом в зависимости от времени года.

Таким образом, можно заключить, что подавляющее большинство галофитов биохимически приспосабливается к солевому стрессу путем накопления в цитоплазме клеток особых нетоксичных растворимых веществ. Их защитное действие проявляется в поддержании низкого водного потенциала, возникающего в результате накопления неорганических ионов в вакуолях клет-



Лутеолин-7,3'-дисульфат,
присутствует у *Zostera*



Тамариксетин-3-сульфат,
присутствует у *Tamarix*

Рис. 1.9. Структура двух сульфатов флавоноидов, обнаруженных у галофитов.

ки. Наиболее распространенными осмотиками являются пролин и глицинбетаин; эту функцию могут выполнять также производные серы и многоатомные спирты. Учитывая многообразие растений, способных адаптироваться к условиям засоленности, можно предполагать существование иных, еще не известных механизмов адаптации.

Растения, произрастающие в море или поблизости от него, а также на соленых болотах, помимо ионов натрия и хлора подвержены воздействию некоторых других ионов. Очевидно, для выживания в таких местах растения вынуждены приспосабливаться к их избытку. К числу таких ионов относится сульфат. Одним из возможных путей инактивации или запасаения этого иона является его конъюгация с природными фенольными соединениями, в частности с флавоноидами. У растений обнаружено более 50 таких конъюгатов (Harborne, 1977). Весьма любопытно, что они найдены главным образом у растений, подверженных водному стрессу, а также у галофитов.

Сульфаты флавоноидов (рис. 1.9) обнаружены у таких наземных галофитов, как *Suaeda maritima*, *Armeria maritima*, *Limonium vulgare*, *Nypa fruticans*, а также у некоторых видов *Atriplex*, *Frankenia* и *Tamarix*. Ими богаты также морские травы *Thalassia*, *Zannichellia* и *Zostera*. У некоторых галофитов, например *Plantago maritima*, сульфаты флавоноидов отсутствуют. Как упоминалось выше, подобное явление имеет место также в

случае пролина или бетаина. По-видимому, существует несколько систем конъюгации сульфатов у растений. Роль органических конъюгатов серы в настоящее время активно исследуется.

IV. Механизмы детоксикации

1. Общие положения

В настоящее время помимо природных стрессов современные растения подвергаются стрессам, которые создает для них человек. Они возникают в результате использования в сельском хозяйстве различных пестицидов, а также в результате загрязнения атмосферы отходами промышленного производства и выхлопными газами. К счастью, растения обладают способностью справляться с подобными стрессами и выживают, несмотря на наносимый им вред. Такая способность частично обусловлена присутствием в растительных клетках эффективной системы детоксикации чужеродных соединений. Наличие этой системы удалось выявить в результате опытов с мечеными токсичными веществами, а также благодаря тому факту, что растения могут запасать токсины в своих клетках в нетоксичной связанной форме (например, HCN связывается в виде цианистого гликозида). Растение может противостоять даже газам, проникающим в него через устьица. Так, у растущего в промышленных районах многолетнего растения — плевела *Lolium perenne* — обнаружена толерантность к диоксиду серы SO_2 , который обычно даже в очень незначительной концентрации оказывает на растения летальное действие (Horseman et al., 1978). При этом концентрация SO_2 в атмосфере может достигать 700 мкг/м³, однако механизм детоксикации SO_2 пока еще неизвестен.

Ключевым процессом в детоксикации органических веществ у растений является образование глюкозида, которое протекает с участием фермента гликозилтрансферазы в присутствии в качестве кофактора уридиндифосфатглюкозы. Этот путь отличается от основного пути детоксикации у животных, для которого характерно образование глюкуронида или этерифицированного сульфата (Williams, 1964). Однако цель как у растений, так и у животных общая — инактивировать токсин и довести его до растворимого состояния, с тем чтобы в дальнейшем изолировать в клеточных вакуолях или, в случае животных, вывести из организма с мочой.

Инородные вещества, содержащие фенольные или азотистые группировки, детоксицируются прямым путем с образованием глюкозида. Однако в случае отсутствия у токсичных веществ таких функциональных группировок процессу конъюгации с сахаром должно предшествовать введение их в структуру токсина.

Таким образом, составной частью детоксикации могут служить реакции окисления, декарбоксилирования, метилирования, ацилирования или образования сложных эфиров. Иногда вместо конъюгации с глюкозой происходит конъюгация токсина с аминокислотой.

2. Детоксикация фенолов

Фенолы представляют собой наиболее полно изученную в связи с детоксикацией группу веществ (Fowers, 1964). Они высокотоксичны как для растений, так и для микроорганизмов. Опыты с мечеными фенолами показали, что при введении в растение они быстро глюкозилируются (в пределах нескольких часов), а продукты этой реакции — глюкозиды либо откладываются в клеточных вакуолях, либо метаболизируются и в конце концов расщепляются до CO_2 .

На рис. 1.10 приведены некоторые примеры глюкозилирования фенолов. Наиболее полно изучена детоксикация гидрохинона (Pridham, 1964). Оказалось, что все высшие растения обладают способностью к его глюкозилированию, однако у грибов, водорослей и бактерий эта способность отсутствует. При детоксикации гидрохинона обычно образуется моноглюкозид — арбутин, который обнаружен в листьях *Pyrus*. У некоторых растений и в некоторых тканях реакция глюкозилирования протекает настолько успешно, что приводит к образованию более сложных глюкозидов. Так, у зародышей пшеницы в качестве метаболитов идентифицированы диглюкозид (гентиобиозид) и триглюкозид. Соединения, в структуре которых имеются два соседних фенольных гидроксила, например эскулетин, могут образовывать изомеры глюкозидов. У некоторых растений эскулетин метилируется с образованием скополетина и обнаруживается в виде глюкозида скополина.

Соединения, содержащие фенольную и карбоксильную группы, например *n*-кумаровая кислота (рис. 1.10), обезвреживаются путем образования сложных эфиров с глюкозой; при этом сахар присоединяется преимущественно к карбоксилу, а не к фенольной группе. Интересно, однако, что при введении в растение коричной кислоты образуется всего лишь незначительное количество циннамоилглюкозы. Основной реакцией в этом случае является гидроксילирование *n*-кумаровой кислоты, которая затем глюкозилируется по карбоксильной группе с образованием *n*-кумароилглюкозы. В связи с этим необходимо отметить, что гормон роста — индолилуксусная кислота — при введении в растение глюкозилируется не по азоту, а по кислороду с образованием сложного эфира. Кроме того, индолилуксусная кислота может образовывать конъюгаты с аспарагиновой кислотой, ко-

торая также присоединяется через карбоксильную группу. Конъюгация с этой аминокислотой представляет собой второстепенный путь детоксикации у растений.

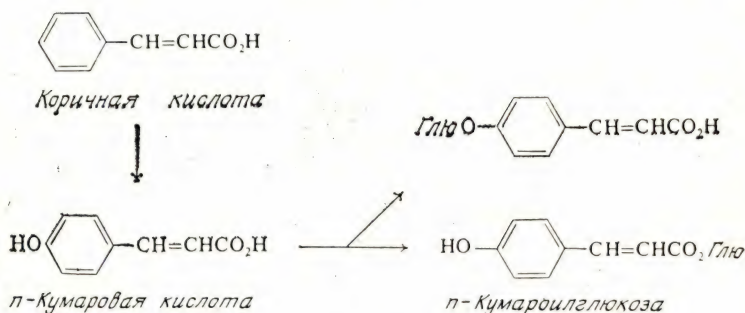
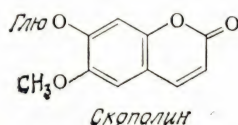
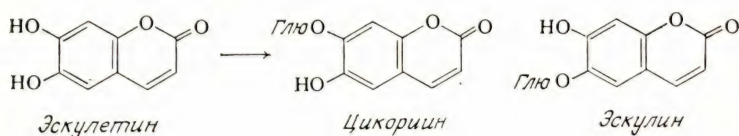
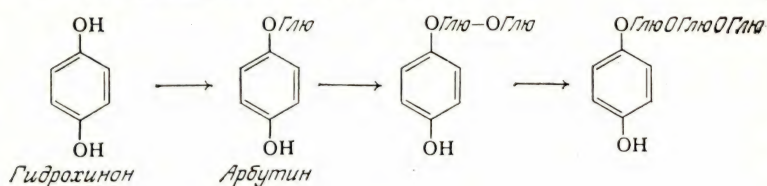


Рис. 1.10. Продукты детоксикации фенолов у растений.

3. Детоксикация системных фунгицидов

В последнее десятилетие системные фунгициды широко используются в борьбе с такими грибковыми заболеваниями растений, как ложная мучнистая роса у злаковых и тыквенных. Основное требование, предъявляемое к системным фунгицидам, состоит в том, что они должны легко проникать внутрь растения, для которого они безвредны, и сохраняться в нем для надежной защиты от грибных паразитов. Если давно известные фунгициды (например, бордоская жидкость) наносят на растение путем

опрыскивания, то фунгициды системного действия можно использовать для протравливания семян. При этом они длительное время сохраняются в растении, обеспечивая резистентность к грибам в течение всего вегетационного периода. Такие вещества, разумеется, могут модифицироваться *in vivo*, а продукты детоксикации сами по себе обеспечивают высокую резистентность к грибным инвазиям.

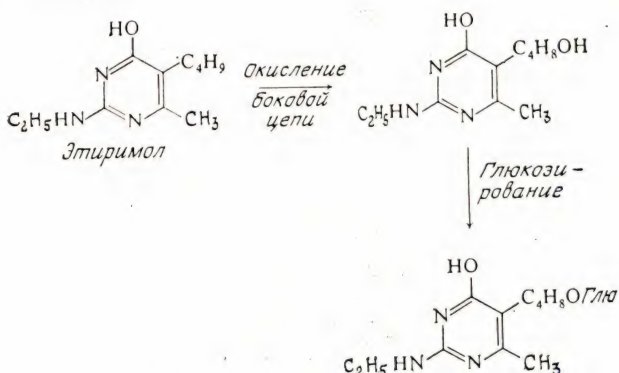


Рис. 1.11. Метаболизм этиримола в клетках ячменя.

Одним из широко используемых для ячменя системным фунгицидом является этиримол, производное пириимидина, который, по-видимому, действует на гриб как антиметаболит. Метаболизм этого фунгицида исследован на листьях ячменя, и с помощью меченых атомов показано, что период его полураспада *in vivo* составляет всего лишь 3 дня. Оказалось, что это фотохимический процесс, а одним из основных его метаболитов является соответствующий глюкозид. Правда, при этом образуется не простой N-глюкозид; алифатическая боковая цепь этиримола сначала окисляется до соответствующего спирта, а затем образуется глюкозид этого спирта, который является природным метаболитом (рис. 1.11; Teal, 1973).

4. Детоксикация гербицидов

Особенно ярко гибкость растений в отношении адаптации к чужеродным веществам проявляется при их взаимодействии с гербицидами, применяемыми для борьбы с сорняками. Детоксикация гербицидов интенсивно исследуется, и, очевидно, скорость и способ детоксикации играют решающую роль в эффективном уничтожении сорняков. Так, использование избирательного гербицида 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-D)

в борьбе с сорняками обусловлено тем, что сельскохозяйственные культуры способны быстро метаболизировать ее, а сорняки не обладают такой способностью и в результате погибают.

Хотя у 2,4-D может происходить конъюгация с глюкозой или аспарагиновой кислотой по карбоксильной группе, а также гид-

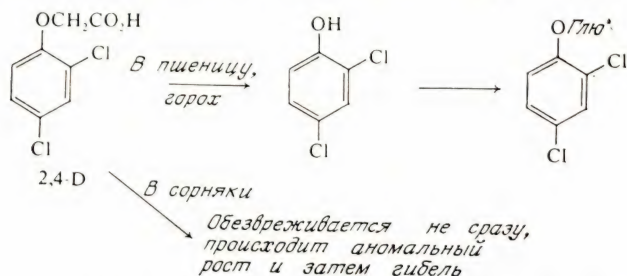


Рис. 1.12. Детоксикация и метаболизм 2,4-D у растений.

роксирование ароматического кольца, важной реакцией детоксикации этого гербицида является окисление боковой цепи (Naylor, 1976). Как только боковая цепь удаляется, гормон рос-

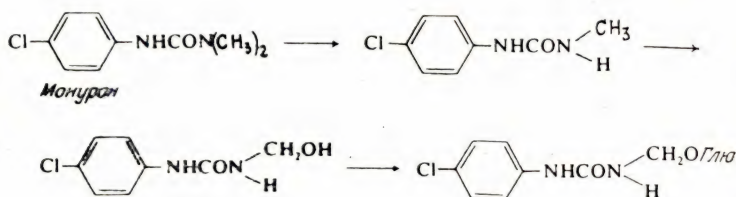


Рис. 1.13. Метаболизм гербицида монурона у растений.

та теряет свою активность, при этом образуется 2,4-дихлорфенол, который затем конъюгирует с глюкозой обычным путем (рис. 1.12). Несмотря на то что способность к деградации боковой цепи широко распространена среди растений, быстро реализовывать ее могут всего лишь несколько сельскохозяйственных культур. Ферментный аппарат сорняков активируется при обработке их гербицидом не сразу, и именно разница в скорости детоксикации определяет избирательное действие гербицидов. Сорняки, неспособные детоксицировать 2,4-D, погибают не потому, что он токсичен как таковой, а потому, что 2,4-D — это весьма активный ауксин. В избыточной концентрации он вызывает слишком быстрый рост растения, что приводит его к гибели.

Примером наиболее характерного пути детоксикации герби-

цидов служит детоксикация азотсодержащего гербицида монурона. В растениях хлопчатника сначала одна метильная группа отщепляется, а другая окисляется и в конце глюकोзилируется (рис. 1.13). Таким образом, прежде чем вещество будет удалено из системы в виде глюкозида, необходимы два сложных ферментативных процесса (Fregar et al., 1972). Дополнительную информацию по метаболизму гербицидов можно найти в обзорах Керни и Кауфмана (Kearney, Kaufman, 1969), Нэйлора (Naylor, 1976) и Бэлдвина (Baldwin, 1976).

ЛИТЕРАТУРА

Книги и обзоры

- Atsatt P. R., O'Dowd D. J. (1976). Plant defense guilds, *Science*, **193**, 24—29.
- Baldwin B. C. (1976). Xenobiotic metabolism in plants. In: *Drug Metabolism — from Microbe to Man*, pp. 192—217, Taylor and Francis, London.
- Baldwin J. (1937). *An Introduction to Comparative Biochemistry*, University Press, Cambridge.
- Bjorkman O., Berry J. (1973). High efficiency photosynthesis, *Scientific American* (October), pp. 80—93.
- Crawford R. M. M. (1980). Physiological responses to flooding, *Encyclopedia of Plant Physiology*, new series, **13B**, in press.
- Florkin M., Mason H. (1960—1964). *Comparative Biochemistry*, vols 1—8, Academic Press, New York.
- Gibbs M., Latzko E. (eds.) (1979). Photosynthesis II, *Encyclopedia of Plant Physiology*, new series, **6**, 1—578.
- Harborne J. B. (1977). Flavonoid sulphates: a new class of natural product of ecological significance in plants, *Progr. Phytochem.*, **4**, 189—208.
- Hatch M. D., Slack C. R. (1970). The C_4 -dicarboxylic acid pathway of photosynthesis, *Progr. Phytochem.*, **2**, 35—106.
- Kearney P. C., Kaufman D. D. (1969). *Degradation of Herbicides*, Dekker, New York.
- Kluge M., Ting I. P. (1978). *Crassulacean Acid Metabolism*, 209 pp., Springer Verlag, Berlin.
- Levitt J. (1980). *Responses of Plants to Environmental Stresses*, Academic Press, New York, 2nd edn. in 2 vols.
- Luckner M. (1972). *Secondary Metabolism in Plants and Animals*, 404 pp., Chapman and Hall, London.
- Naylor A. W. (1976). Herbicide metabolism in plants. In: Audus L. J. (ed.), *Herbicides*, vol. 1, pp. 397—426, Academic Press, London.
- Rathnam C. K. M., Chollet R. (1980). Photosynthetic carbon metabolism in C_4 plants and C_3 — C_4 intermediate species, *Progr. in Phytochem.*, **6**, 1—48.
- Reimold R. J., Queen W. H. (1974). *Ecology of Halophytes*, 605 pp., Academic Press, New York.
- Robinson T. (1980). *The Organic Constituents of Higher Plants*, 4th edn., 347 pp., Cordus Press, N. Amherst, Mass.
- Rosenfeld I., Beath O. A. (1964). *Selenium Geobotany, Biochemistry, Toxicity and Nutrition*, Academic Press, New York.
- Shrift A. (1969). Selenium toxicity, *Ann. Rev. Plant Physiol.*, **20**, 475—494.
- Shrift A. (1972). Selenium toxicity. In: Harborne J. B. (ed.), *Phytochemical Ecology*, pp. 145—162, Academic Press, London.
- Smellie R. M. S., Pennock J. F. (eds.) (1976). *Biochemical Adaptation to Environmental Change*, 240 pp., Biochemical Society, London Symposium vol. No. 41.

- Swain T. (1974). Biochemical evolution in plants. *Comprehensive Biochemistry*, **29A**, 125—302.
- Strogonov B. P. (1964). *Physiological Basis of Salt Tolerance of Plants*, Poljakoff, Mayber and Mayer A. M. (eds. and trans.), Monson, Jerusalem.
- Towers G. H. N. (1964). Metabolism of phenolics in higher plants and microorganisms. In: Harborne J. B. (ed.), *Biochemistry of Phenolic Compounds*, pp. 249—294, Academic Press, London.
- Waisel V. (1972). *Biology of Halophytes*, 395 pp., Academic Press, New York.
- Williams R. T. (1964). Metabolism of phenolics in animals. In: Harborne J. B. (ed.), *Biochemistry of Phenolic Compounds*, pp. 205—248, Academic Press, London.
- Woolhouse H. (1970). Environment and enzyme evolution in plants. In: Harborne J. B. (ed.), *Phytochemical Phylogeny*, pp. 207—232, Academic Press, London.
- Woolhouse H. W. (1980). Heavy metals in plants, *Chem. Brit.*, **16**, 72—76.

Цитируемая литература

- Ahmad I., Larher F., Stewart G. R. (1979). *New Phytologist*, **82**, 671—678.
- Ben-Amotz A., Avron M. (1973). *Plant Physiol.*, **51**, 875—878.
- Brown W. V. (1975). *Amer. J. Bot.*, **62**, 395—402.
- Brown T. A., Shrift A. (1980). *Plant Physiology*, **66**, 758—761.
- Caswell H., Reed F., Stephenson S. N., Werner P. A. (1973). *Amer. Naturalist*, **107**, 465—480.
- Coombs J. (1971). *Proc. R. Soc. London, B*, **179**, 221—235.
- Cox R. M., Thurman D. A. (1978). *New Phytologist*, **80**, 17—22.
- Crawford R. M. M. (1972). *Trans. Bot. Soc. Edinburgh*, **41**, 309—322.
- Crawford R. M. M. (1978). *Naturwissensch.*, **65**, 194—201.
- Crespo H. M., Frean M., Cresswell C. F., Tew J. (1979). *Planta*, **147**, 257—263.
- Dickson D. M. J., Wyn Jones R. G., Davenport J. (1980). *Planta*, **150**, 158—165.
- Dunnill P. M., Fowden L. (1967). *Phytochemistry*, **6**, 1659—1663.
- Edmonds J. S., Francesconi K. A. (1981). *Nature*, **289**, 602—604.
- Foster P. L. (1977). *Nature*, **269**, 322—323.
- Flowers T. J., Hall J. L., Wand M. E. (1976). *Phytochemistry*, **15**, 1231—1234.
- Frear D. S., Swanson H. R., Tanaka F. S. (1969). *Recent Adv. Phytochem.*, **5**, 225—246.
- Gorham J., Hughes L., Wyn Jones R. G. (1980). *Plant Cell and Environment*, **3**, 309—318.
- Gregory R. P. G., Bradshaw A. D. (1965). *New Phytol.*, **64**, 131—143.
- Horsman D. C., Roberts T. M., Bradshaw A. D. (1978). *Nature*, **276**, 493—494.
- Loveys B. R., Kriedemann P. E. (1974). *Aust. J. Plant Physiol.*, **1**, 407—415.
- McNaughton S. J., Campbell R. S., Freyer R. A., Mylraie J. E., Rodland K. D. (1974). *Ecology*, **55**, 168—172.
- Mansfield T. A., Wellburn A. R., d Moreira T. J. S. (1978). *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, **284B**, 471—482.
- Milborrow B. V., Noddle R. C. (1970). *Biochem. J.*, **119**, 727—734.
- Pridham J. B. (1964). *Phytochemistry*, **3**, 493—497.
- Raynal J. (1973). *Adansonia Ser.*, **2**, **13**, 145—171.
- Sakai A. (1960). *Low Temp. Sci. Ser.*, **B18**, 15—22.
- Sakai A. (1961). *Nature (Lond.)*, **189**, 416—417.
- Sakai A., Yoshida S. (1968). *Cryobiology*, **5**, 160—174.
- Schiller W. (1974). *Flora*, **163**, 327—341.
- Singh T. N., Aspinall D., Paleg L. G. (1972). *Nature New Biol.*, **236**, 188—190.

- Smith A. M., Ap Rees T. (1979). *Planta*, **146**, 327—334.
- Smith R. A. H., Bradshaw A. D. (1970). *Nature (Lond.)*, **227**, 376—377.
- Smith T. A. (1965). *Phytochemistry*, **4**, 599—607.
- Stewart G. R., Lee J. A. (1974). *Planta*, **120**, 279—289.
- Storey R., Wyn Jones R. G. (1975). *Plant Science Letters*, **4**, 161—168.
- Storey R., Wyn Jones R. G. (1977). *Phytochemistry*, **16**, 447—453.
- Teal G. (1973). Ph. D. thesis, Univ. Reading.
- Turner R. G., Marshall C. (1972). *New Phytol.*, **71**, 671—676.
- Warburg O. (1920). *Biochem. Z.*, **103**, 108.
- Wellburn A. R., Ogunkanmi A. B., Mansfield T. A. (1974). *Planta*, **120**, 255—263.
- Wright S. T. C., Hiron R. W. P. (1969). *Nature (Lond.)*, **224**, 719—720.
- Wyn Jones R. G., Storey R., Leigh R. A., Ahmad N., Pollard A. (1977). In: Marre E. (ed.), *Regulation of Cell Membrane Activities in Plants*, North Holland Press, Amsterdam.

Глава 2

Биохимия опыления растений

I. Введение

Когда насекомые, летучие мыши и птицы посещают цветки в поисках нектара и пыльцы для пропитания, они, как правило, производят опыление цветков, и таким образом этот процесс, очевидно, приносит пользу каждой из сторон. Такие взаимоотношения устанавливаются благодаря трем биохимическим факторам: запаху и окраске цветка, а также питательной ценности нектара и пыльцы. Один из первых сигналов, который получает опыляющее животное при приближении к цветущему растению, — это запах цветка. Общение между животными происходит благодаря особым химическим веществам — феромонам, и нет сомнения, что животные способны улавливать на некотором расстоянии терпены и другие летучие вещества, определяющие аромат цветков. На более близком расстоянии от растения опылитель получает также зрительный сигнал в виде контрастно окрашенного цветка на общем зеленом фоне листвы. Когда опылитель опускается на цветок, благодаря зрительным ориентирам на лепестках, образованным в результате различного распределения пигментов, он устремляется за нектаром. В конце концов при переносе пыльцы от рыльца к столбику опылитель удовлетворяет свою потребность в пище за счет сахаров и других веществ нектара и пыльцы.

Несмотря на огромное количество публикаций по экологии опыления (Baker, Hurd, 1968; Faegri, Van der Pijl, 1979; Proctor, Yeo, 1973; Richards, 1978), биохимическим аспектам этого процесса уделяется недостаточное внимание. В данной главе мы попытались объединить весь наиболее соответствующий этой теме фактический материал. Биология опыления — это весьма обширная тема вследствие сложности и многообразия отношений между растениями и животными, наличия почти в каждой группе растений своего собственного способа аттракции опылителей, а также вследствие высокой морфологической адаптации растений к различным опылителям. Во введении в данную тему нам хотелось бы обратить внимание на вариабельность опылителей и постоянство цветка в процессе опыления.

Замечено, что в умеренных широтах опыление цветков происходит главным образом в дневное время и производится весьма

активными шмелями и медоносными пчелами при участии более мелких насекомых. В тропиках благодаря большому разнообразию активных опылителей (колибри, большие тропические бабочки, осы и жуки) опыление может производиться в любое время суток. Некоторые цветки опыляются летучими мышами или ночными бабочками только ночью. Известны также редкие случаи опыления растений грызунами; например, мыши и землеройки опыляют некоторые виды *Protea* в Южной Африке, а кустарниковые крысы — цветки *Banksia* в Австралии. И наконец, только опытный наблюдатель может обнаружить среди опылителей более мелких представителей фауны — различные виды мух и блох. Идентификация конкретных опылителей данного вида растений достаточно затруднительна и требует от исследователя терпения и длительного наблюдения. Некоторые животные способны «воровать» нектар, не производя при этом необходимого для растений опыления. Хорошо известно, например, что муравьи крадут нектар и благодаря своим ничтожным размерам ускользают из соцветия, не касаясь репродуктивных органов. Однако в некоторых случаях они действуют как настоящие опылители. Так, Хикманом показано (Hickman, 1974), что муравьи *Formica argentea* участвуют в перекрестном опылении небольшого самонесовместимого однолетнего растения *Polygonum cascadense*.

Потребность растений в привлечении для опыления животных определяется наличием пола у растений и строением цветка. У некоторых растений, в частности у злаков, опыление осуществляется ветром, и посещение насекомыми соцветий таких растений было бы излишне. Однако, ветроопыляемых покрытосеменных растений насчитывается относительно немного; для большинства же растений, очевидно, требуются животные-опылители: в частности, для двудомных, у которых мужские и женские цветки расположены на различных растениях, а также для самонесовместимых гермафродитов, которые составляют большую часть покрытосеменных. Самонесовместимость, в сущности, обеспечивает ауткроссинг и, следовательно, гетерозис и генетическую изменчивость внутри популяции. У таких растений имеются иммунологические барьеры для самоопыления, и для них обязательно перекрестное опыление. Это делают насекомые, которые, перелетая с цветка на цветок, непроизвольно переносят пыльцу с одного растения на другое, в результате чего образуется завязь.

Эволюция половой системы покрытосеменных в целом развивалась от самонесовместимости в сторону самосовместимости (Crowe, 1964). Однако даже в случае самосовместимых видов, у которых имеются большие ярко окрашенные цветки (например, душистый горошек), способные к самоопылению без учас-

тия животных-опылителей, принято считать, что насекомые благотворно влияют на образование завязей. Такое влияние можно объяснить тем, что, передвигаясь внутри столбика, насекомое способствует самоопылению; не исключено также, что пыльца, попадающая на рыльце пестика в результате перекрестного опыления, прорастает внутри столбика быстрее собственной. Представление о том, что опылители приносят пользу многим самоопыляющимся растениям, оправдывает наличие у таких растений больших, ярко окрашенных цветков с ароматным запахом, которые привлекают пчел и других опылителей.

Наконец, необходимо остановиться на явлении постоянства цветка; это явление имеет большое значение в коэволюции покрытосеменных и их партнеров-животных. Оно означает «привязанность» опылителей к ограниченному числу растительных видов и в крайних случаях только к одному. Такая прочная связь определяется морфологией цветка, его запахом и цветом лепестков. Действительно, многие растения благодаря эволюции основных частей цветка ограничились каким-то одним типом опылителя. Так, принято говорить: цветки, опыляемые пчелами (с коротким широким венчиком), цветки, опыляемые бабочками (с узким венчиком средней длины), или цветки, опыляемые колибри (с длинным узким венчиком). Животные с такой специализацией зависят от небольшого числа растительных видов, а иногда от одного конкретного вида. На привязанность опылителя к определенным растениям оказывает влияние особый аромат цветка, обилие нектара или какая-либо иная приманка. Взаимная коэволюция выгодна как для растения, так и для животного. В своей крайней форме она выражена у представителей рода *Ficus*, где почти каждый вид этого рода опыляется своим собственным опылителем из семейства хальцидид. Сходным образом у *Orchidaceae* отдельные виды *Ophrys* имеют единственного опылителя — пчел *Andrena*. Этот случай будет подробно рассмотрен в следующем разделе.

II. Роль окраски цветка

1. Цвет, который предпочитают опылители

Благодаря исследованиям Фриша и др. (Fritsch et al., 1950) мы имеем представление о той окраске цветков, которую предпочитают пчелы. Это голубые и желтые цвета. Пчелы способны также улавливать различия в поглощении в УФ-области спектра, они чувствительны к интенсивно поглощающим в УФ-области флавонам и флавонолам, которые присутствуют практически во всех цветках, воспринимаемых человеком как белые, и в виде копигментов обнаруживаются в фиолетовых цветках. Хотя пче-

Таблица 2.1. Цвета, привлекающие различных опылителей¹

Животное	Окраска цветка	Примечания
Летучие мыши	Белая и бледных тонов, например бледно-зеленая и бледно-красная	Большей частью не различают цвета
Пчелы	Интенсивно желтая и голубая, а также белая	Могут видеть в УФ-области, но нечувствительны к красному цвету
Жуки	Серая, кремовая или зеленая	Слабо различают цвет
Птицы	Ярко-красная, а также двуцветная (красно-желтая)	Чувствительны к красному цвету
Бабочки (Lepidoptera)	Яркая, включая красные и пурпурные тона	Опыляют главным образом ночью Цветы могут быть расположены в шахматном порядке
Моль (Heterocera)	Красные и пурпурные тона; белая или бледно-розовая	
Мухи	Серая, коричневая, пурпурная или зеленая	
Мыши	Белая внутренняя часть, окруженная темно-красным прицветником	Опыление происходит в ночное время
Осы	Коричневые тона	

¹ Faegri, Van der Pijl, 1979.

лы безразличны к красному цвету, они все же посещают красные цветки из-за присутствия в них флавонов.

У медоносной пчелы (*Apis mellifera*) наблюдается тесная связь с определенными видами цветков. При этом цветки некоторых семейств они посещают чаще других. К ним относятся сем. Labiatae, Scrophulariaceae и Leguminosae (Lotoidea); у этих растений преобладают голубые и желтые цветки. Медоносные пчелы опыляют также растения сем. Compositae, у которых цветки в основном желтые. У некоторых пчел выбор цветков для опыления достаточно узко ограничен; это относится к представителям рода *Andrena*, которые посещают главным образом орхидные, такие, как *Ophrys*.

Медоносные пчелы предпочтительно посещают голубые и желтые цветки даже в том случае, когда им представляется на выбор несколько цветов. Разумеется, при необходимости пчелы посещают цветки и с иной окраской, однако при плохом лете, когда активность пчел ограничена, такие растения иногда оказываются в невыгодном положении. Результатом подобного естественного отбора можно считать появление мутантов белой окраски внутри популяции таких растений с голубыми цветка-

ми, как *Delphinium nelsonii*. Вследствие того что насекомые-опылители плохо посещают такие мутанты, последние не способны к самовоспроизведению, не дают семян и маложизнеспособны (Waser, Price, 1981).

Сведения об окраске цветков, привлекающей других опылителей, достаточно ограничены; все имеющиеся по этому вопросу данные собраны в табл. 2.1. Так, колибри чувствительны только к красному цвету и предпочитают посещать алые цветки *Hibiscus*. Тропические представители *Bignoniaceae*, *Gesneriaceae* и *Labiatae*, имеющие красные, оранжево-красные или желто-красные цветки, также опыляются колибри. В исключительных случаях эти птицы посещают растения с белыми цветками, как, например, это можно наблюдать в гавайских лесах. Некоторые виды колибри имеют блестящее алое оперение, имитирующее окраску цветков, которые они опыляют. Например, *Loriculus* посещают алые цветки *Erythrina*. В данном случае окраска играет защитную роль, поскольку эти птицы наиболее уязвимы для хищников в тот момент, когда в поисках нектара парят над цветком. Другие птицы, опыляющие цветки, в частности нектарницы и медоеды, предпочитают, по-видимому, те же самые цвета, что и колибри.

Некоторые опылители проявляют меньшую чувствительность к окраске цветка (табл. 2.1). Так, бабочек активно привлекают ярко окрашенные цветы, а моль и осы предпочитают тусклые и серые цвета. Наконец, жуки и летучие мыши лишены способности различать цвета, и для их привлечения растения используют другие виды сигналов.

2. Химические основы окраски цветков

Окраска цветка обусловлена в основном пигментами, присутствующими в хромопластах и вакуолях клеток лепестков. Создаваемая благодаря преломлению и отражению света на поверхности клеток, она имеет большое значение для животных. В настоящее время накоплен обширный фактический материал относительно растительных пигментов, особенно по генетике пигментов (Goodwin, 1974).

Наиболее важной группой пигментов высших растений являются флавоноиды; они обуславливают окраску венчиков от оранжевой и красной до голубой, включая желтую и белую (Harborne, 1967, 1976). Желтую окраску с оттенками оранжевого и красного придает также не менее важная группа пигментов — каротиноиды. Другие классы пигментов в меньшей степени влияют на окраску цветков — это хлорофиллы (зеленые), хиноны (изредка красные и желтые) и беталаиновые алкалоиды (придающие желтую, красную и пурпурную окраску представителям *Centrospermae*). В табл. 2.2 представлены основные хими-

Таблица 2.2. Химические компоненты, обуславливающие цветочную окраску покрытосеменных

Цвет	Пигменты ¹	Примеры ³
Белый, слоновой кости, кремовый	Флавоны (например, лутеолин) и (или) флавонолы (например, кверцетин)	95% растений с белыми цветками
Желтый	а) Только каротиноид б) Только желтый флавонол в) Только антохлор г) Каротиноид + желтый флавоноид	Большинство желтых растений <i>Primula, Gossypium</i>
Оранжевый	а) Только каротиноид б) Пеларгонидин + аурон	<i>Calendula, Lilium</i> <i>Antirrhinum</i>
Алый	а) Чистый пеларгонидин б) Цианидин + каротиноид	Многие, в том числе <i>Salvia</i> <i>Tulipa</i>
Коричневый	Цианидин на фоне каротиноида	<i>Cheiranthus</i> , многие орхидные
Малиновый, темно-красный	Чистый цианидин	Большинство растений с красными цветками, в том числе <i>Rosa</i>
Розовый	Чистый пионидин	Пионы <i>Rosa rugosa</i>
Розовато-лиловый, фиолетовый ²	Чистый дельфинидин	Многие, в том числе <i>Verbena</i>
Голубой	а) Цианидин + копигмент/металл б) Дельфинидин + копигмент/металл	<i>Centaurea</i> Большая часть растений с голубыми цветками, <i>Gentiana</i>
Черный (темно-пурпурный)	Дельфинидин в высокой концентрации	Черный тюльпан, анютины глазки
Зеленый	Хлорофилл	<i>Helleborus</i>

¹ В данной таблице и других местах антоцианидины рассматриваются как пигментные хромофоры; *in vivo* пигменты присутствуют в гликозилированной форме (антоцианины). Сахар обычно почти не влияет на окраску цветка.

² Среди высших растений выделяется одно из десяти семейств *Centrospermae*, у которого желтая и пурпурная пигментация цветков определяется алкалоидными беталаинами.

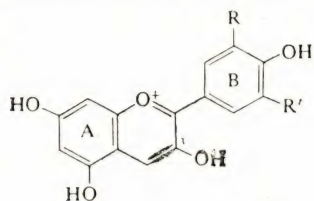
³ Подробные сведения можно найти в тексте или в обзоре Гудвина (Goodwin, 1976).

ческие соединения, определяющие окраску цветков, а также растения, у которых они обнаружены.

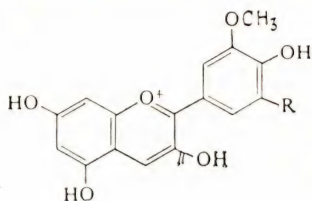
Пигменты, определяющие циановую окраску, имеют несложную химическую структуру. Три из них хорошо изучены: это пеларгонидин (Пг; оранжево-красный), цианидин (Ци; малиновый) и дельфинидин (Дф; розовато-лиловый). Все они являются антоцианидинами и различаются только числом (одна, две или три) гидроксильных групп в кольце В (рис. 2.1). Эти хро-

мофоров обычно представлены в цветках покрытосеменных по отдельности или в различных сочетаниях и дают, таким образом, целый спектр цветов: от оранжевого, розового, алого и красного до розовато-лилового, фиолетового и голубого. Все розовые, алые и оранжево-красные цветки содержат пеларгонидин, все малиновые — цианидин, а все розовато-лиловые и голубые — дельфинидин.

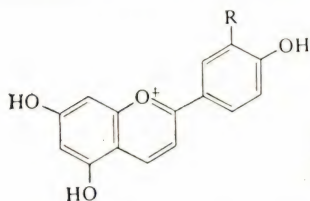
А. Три типичных антоцианидина



Б. Метилированные пигменты



В. Редкие 3-дезоксипеларгонидины



Г. Редкие метилированные пигменты

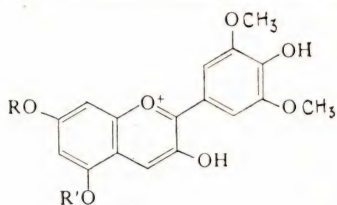


Рис. 2.1. Антоцианидиновые хромофоры покрытосеменных. Все пигменты в природе встречаются в виде антоцианинов, комплексов с сахарами, обычно присоединенными по 3'-ОН-группе. В этом и последующих рисунках цифры в круглых скобках обозначают длину волны (в нм) максимума поглощения, измеренного в смеси метанол — HCl или этанол — вода. А. Пеларгонидин: $R=R'=H$ (510); цианидин: $R=OH$, $R'=H$ (525); дельфинидин: $R=R'=OH$ (535). Б. Пионидин: $R=H$ (523); петунидин: $R=OH$ (534); мальвидин: $R=OCH_3$ (532). В. Апигенидин: $R=H$ (477); лутеолинидин: $R=OH$ (495). Г. Гирсутидин: $R=CH_3$, $R'=H$ (530); капенсинидин: $R=H$, $R'=CH_3$ (529).

В некоторых случаях антоцианидины теряют гидроксильную группу в положении 3. Это случается не часто, но если это происходит, то полоса поглощения таких веществ сдвигается в коротковолновую область. Обычно встречаются только два таких пигмента — лутеолинидин (3-дезоксипеларгонидин) и апигенидин (3-дезоксипеларгонидин), которые придают оранжево-желтую и желтую окраску соответственно. Они обнаружены в цветках американских видов Gesneriaceae (с. 59).

На структуру антоцианидинов влияет целый ряд других химических факторов (табл. 2.3); этим в какой-то степени объяс-

Таблица 2.3. Факторы, контролирующие циановую окраску цветков

1. а) Гидроксилирование антоцианидинов (пеларгонидина, цианидина или дельфинидина)
2. Концентрация пигмента
3. Присутствие флавонового или флавонолового копигмента (может давать голубоватый оттенок)
4. Присутствие хелатирующих металлов (дает голубой оттенок)
5. Метилирование антоцианидинов (дает слабое покраснение)
6. Присутствие пигментов других типов (каротиноиды дают коричневый оттенок)

а) Перечислены в порядке степени важности. Существуют менее важные факторы, а именно pH, физические факторы и другие.

няется многообразие цветов и оттенков, которое можно встретить у цветущих растений. Одним из таких факторов является метилирование одной или нескольких гидроксильных групп у трех основных антоцианидинов. Широко распространены только три пигмента, образующиеся путем метилирования антоцианидинов: пионидин, петунидин и мальвидин (рис. 2.1). Процесс метилирования незначительно отражается на окрашивании цветков в красный цвет; однако главное его преимущество состоит, по-видимому, в том, что он повышает стабильность антоцианидиновых хромофоров. Метилированные пигменты относительно широко распространены у высокоспециализированных растительных семейств. Все антоцианидины присутствуют *in vivo* в растениях, в основном в форме гликозидов (называемых антоцианинами), у которых остатки различных сахаров присоединяются по 3- или 3- и 5-гидроксильным группам. Гликозилирование, по-видимому, влияет так же, как и метилирование, на стабильность пигмента и почти не сказывается на окраске цветка *per se*, поскольку это скорее правило, чем исключение.

Один из факторов, модифицирующих циановую окраску, заслуживает особого упоминания — это присутствие флавоновых и (или) флавоноловых копигментов. В течение многих лет полагали, что копигментация дает особый эффект, наблюдаемый у растений с голубыми цветками. Считалось, что копигменты образуют комплексы с антоцианидином, сдвигая при этом розовато-лиловый или фиолетовый цвет дельфинидина в сторону чисто голубых оттенков. Однако в дальнейшем оказалось (Asen et al., 1972), что для полной экспрессии цвета всех трех известных антоцианидинов — Пг, Ци и Дф — необходимо присутствие флавонов или флавонолов, которые стабилизируют пигментный хромофор при pH клеточного сока ($\text{pH} \approx 4,5$). Этот факт объясняет, почему в действительности все циановые цветки, а не только окрашенные в голубой цвет, содержат как антоцианидин, так и флавоон или флавоноид в форме гликозидов. Кроме того, фла-

вонолы дают голубое окрашивание благодаря повышению их концентрации в цветках, т. е. у розовато-лиловых цветков отношение антоцианин:флаворин ниже, чем у голубых. Это представление подтверждено экспериментально путем сравнения спектральных характеристик пигментов и копигментов, смешанных в

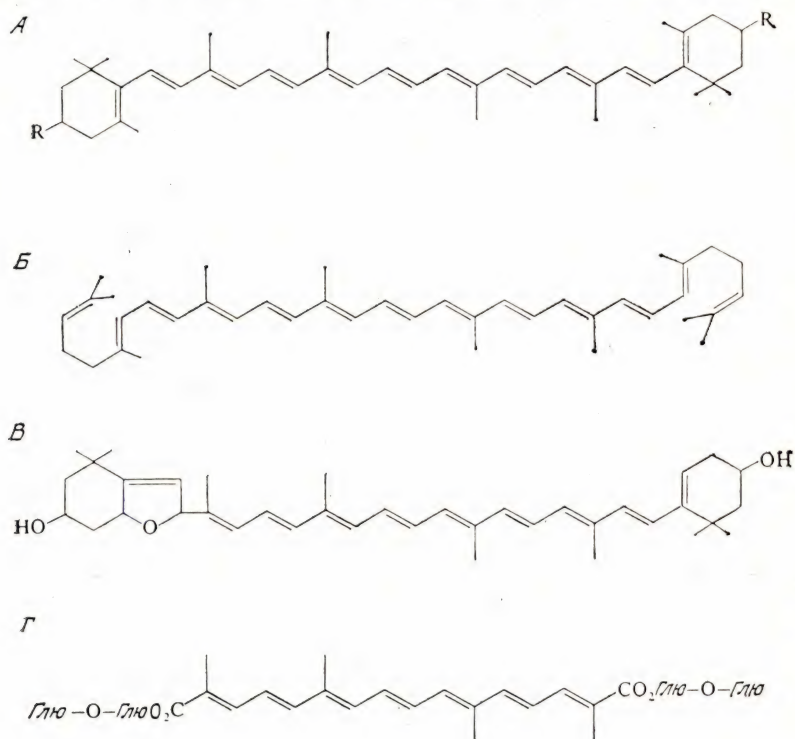


Рис. 2.2. Некоторые каротиноидные пигменты желтых цветков. В этом и последующих рисунках цифры в круглых скобках обозначают длину волны (в нм) максимума поглощения, измеренного в спиртовом растворе (этанол). А. β -Каротин: R=H (в нарциссах) (451, 482); зеаксантин: R=OH (в тюльпанах) (423, 451, 483). Б. Ликопин (в ноготках) (446, 472, 505). В. Флавоксантин (в желтых хризантемах) (432, 481). Г. Кроцин (в крокусах) (411, 437, 458).

пробирке таким образом, чтобы получились пигменты живых цветков.

Для образования голубой окраски цветков может иметь значение присутствие хелатирующих металлов. Из растений с голубыми цветками, включая *Commelina*, голубой василек и голубой люпин, выделены комплексы антоцианидинов с алюминием, мо-

либденом, железом и другими металлами. Эти комплексы нестабильны и разрушаются в присутствии кислоты. Все такие комплексы в качестве составной части содержат также флавоон, и поэтому остается неясной роль иона металла в формировании голубого цвета, поскольку его можно получить благодаря только одному флавоону. Возможно, что ион металла обеспечивает стабильность пигмента *in vivo*.

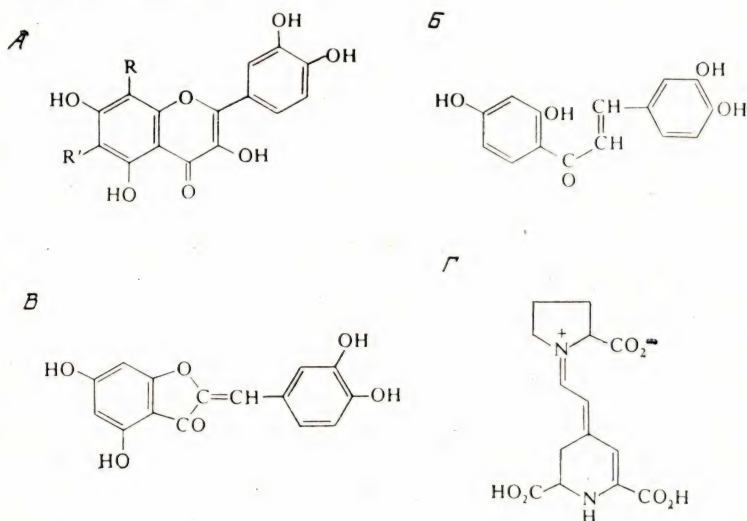


Рис. 2.3. Желтые флавоноидные и алкалоидные пигменты. А. Госсипетин: R=OH, R'=H (388); кверцетagetин: R=H, R'=OH (367). Б. Бутеин — халкон *Coreopsis* (382). В. Ауреузин — аурон *Antirrhinum*. Г. Индикаксантин — бетаксантин *Opuntia ficus-indica* (480).

Желтая окраска цветков может обуславливаться несколькими пигментами (табл. 2.2), в первую очередь — каротиноидами. Почти во всех желтых и лимонно-желтых цветках присутствуют главным образом ксантофиллы, такие, как зеаксантин и его 5,8-эпоксипроизводные — ауроксантин и флавоксантин. Темно-оранжевые цветки содержат большое количество β-каротина (например, оранжевая бахрома *Narcissus majalis*) или ликопина (*Calendula*). Каротиноиды (рис. 2.2) сконцентрированы в хромопластах лепестков и обнаруживаются в связанной с белком форме или в виде сложных эфиров жирных кислот.

Наряду с каротиноидами к желтым пигментам растений относятся флавоноиды, в состав которых входят три группы соединений: желтые флавонолы, халконы и ауруны (рис. 2.3). Желтые флавонолы, такие, как госсипетин, кверцетagetин и их производные, окрашивают цветки хлопка *Gossypium hirsutum*,

первоцвета *Primula vulgaris* и различных сложноцветных, например *Chrysanthemum segetum*. Окраска желтых флавонолов обусловлена присутствием в их структуре дополнительной гидроксильной или метокси-группы в положении 6 или 8 кольца А. Флавонолы, лишенные этих групп, например кверцетин (рис. 2.4), более или менее бесцветны. Халконы и ауруны обнаружены у некоторых групп сем. Compositae, включая *Coreopsis* и *Dahlia*; спорадически они встречаются также у растений, представляющих еще девять семейств. Эти пигменты можно легко обнаружить следующим способом: содержащие их желтые цвет-

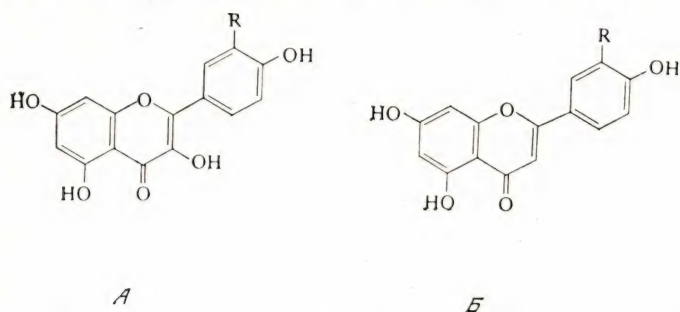


Рис. 2.4. Флавоны и флавонолы белых лепестков. А. Кемпферол: R=H (372); кверцетин: R=OH (374). Б. Апигенин: R=H (335); лутеолин: R=OH (350).

ки при окуливании аммонием (или щелочным дымом зажженной сигареты) изменяют свою окраску с желтой на красную. Халконы и ауруны часто присутствуют в цветках одновременно, и в таком комплексе их принято называть антохлорами.

Следует также упомянуть еще один класс водорастворимых желтых пигментов — пигменты, структурной основой которых являются алкалоиды. Так, хорошо известный берберин обуславливает желтую окраску тканей *Berberis*. Важный класс желтых алкалоидов представляют собой бетаксантины Centrospermae. У этих растений желтая окраска представлена такими пигментами, как индикаксантин или бетаксантин, структурной основой которого является пролин, связанный с беталамовой кислотой. У Centrospermae обнаружено еще восемь бетаксантинов, в основе структуры которых лежат различные алифатические аминокислоты (Piatelli, 1976).

Заканчивая рассмотрение желтых пигментов, необходимо отметить, что довольно часто в лепестках цветков одновременно присутствуют желтые пигменты двух химически не связанных классов; в частности, у представителей Compositae обнаруживаются каротиноиды и желтые флавоноиды. Синтез двух классов пигментов может показаться неоправданным расточительством

для растений. Однако причина такого очевидного расточительства недавно вскрылась благодаря обнаружению указателей нектара на лепестках цветков, о которых речь впереди.

Теперь остановимся на веществах, которые присутствуют в цветках, имеющих белую окраску. Для человеческого глаза трудно различить такие цвета, как бледно-кремовый или слоновой кости. Однако, как уже упоминалось, компоненты окраски белых цветков явно узнаются пчелами и другими насекомыми, которые способны воспринимать различия в поглощении в УФ-области спектра. К таким веществам относятся флавоны — лутеолин и апигенин и флавонолы — кемферол и кверцетин (рис. 2.4). По видимому, ни одно из этих веществ не имеет каких-либо особых преимуществ, хотя известно, что флавонолы поглощают при большей длине волны (360—380 нм), чем флавоны (335—350 нм). В цветках эволюционно более продвинутых семейств флавоны распространены шире, чем флавонолы.

3. Эволюция окраски цветка

Тот факт, что циановая окраска получила широкое распространение среди покрытосеменных, далеко не случаен. В относительной частоте встречаемости растений дельфинидинового

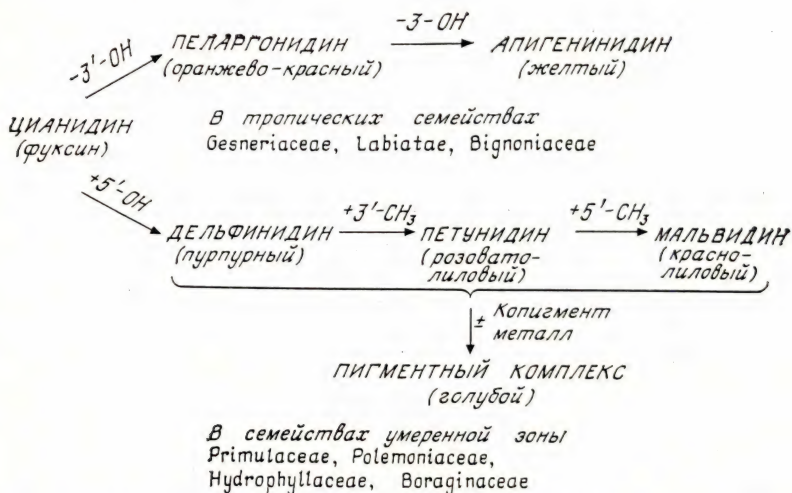


Рис. 2.5. Направления эволюции циановой окраски у покрытосеменных.

(Дф), цианидинового (Ци) и пеларгонидинового (Пг) типов прослеживается некоторая закономерность. Оказывается, в каждой конкретной местности встречаются растения с определенной окраской цветков, и ведущая роль в естественном отборе

такой окраски принадлежит опылителям, наиболее активным в данной местности. При анализе результатов исследований, проведенных на растительных пигментах, было обнаружено, что отбор начинался от цианидина, как наиболее примитивного типа пигментов, и продолжался в двух направлениях (рис. 2.5). В результате делеций у тропических растений преобладает алая и оранжевая окраска, предпочитаемая колибри; между тем мутации-вставки у растений умеренного климата привели к образованию голубой окраски, которая привлекает пчел.

То обстоятельство, что цианидин относится к наиболее примитивному виду пигментов, установлено в результате многочисленных наблюдений. Этот пигмент широко распространен среди предков покрытосеменных — голосеменных. Цианидин — основной пигмент ветроопыляемых растений, таких, как злаки, которые, очевидно, не нуждаются в отборе по окраске. Кроме того, цианидин обнаружен в более примитивных по сравнению с цветками тканях листа.

Широкое распространение пеларгонидина среди тропических растений и практически полное отсутствие у растений умеренного пояса свидетельствуют о его превосходстве над цианидином. В результате делеции образуются 3-дезоксiantoцианидины — лутеолинин и апигенинин (рис. 2.5), которые появляются лишь у довольно совершенных семейств покрытосеменных типа Gesneriaceae и Vignoniaceae. Что касается первого семейства, то 3-дезоксiantoцианидины обнаружены лишь у тропических видов Нового Света и полностью отсутствуют у представителей этого семейства Старого Света. Интересно, что различия по циановой пигментации двух географических групп растений коррелируют с различиями по желтым пигментам (табл. 2.4).

Таблица 2.4. Различия в пигментном наборе у цветков подсемейств Gesneriaceae

Подсемейство ¹	Дезоксiantoцианин	Желтые пигменты		
		каротиноид	халкон	хинон
Gesnerioideae (Новый Свет)	Присутствует в 29 из 36 видов	+	—	—
Cyrtandrioidae (Старый Свет)	Отсутствует в 50 исследованных видах	—	+	+

¹ Включает 74% всех родов (Harborne, 1967).

Наконец, доказательством происхождения дельфинидина и его производных от цианидина служит характер распространения Дф среди покрытосеменных. Чаще всего Дф встречается у

представителей опыляемых пчелами сем. Scrophulariaceae, Boraginaceae, Hydrophyllaceae и Polemoniaceae.

Ситуация, проиллюстрированная рис. 2.5, отражает общее направление эволюции без учета некоторых исключений. Положение самого Ци до некоторой степени неопределенно, поскольку в различных случаях при наличии модифицирующих факторов он может служить основой для образования алой (например, у *Tulipa*, см. табл. 2.1) или голубой окраски (например, у василька *Centaurea cyanus*). Однако, если принимать во внимание два других пигмента, Пг и Дф, вполне возможно, что цветки, опыляемые колибри, не содержат дельфинидина, а цветки, опыляемые пчелами, — пеларгонидина; такие случаи, если они существуют в природе, должны быть обнаружены в будущем.

Эффекты эволюции, представленные на рис. 2.5, можно также оценить, сравнивая частоты типов Пг, Ци и Дф в различных местах земного шара. При анализе диких видов растений австралийской флоры установлено, что относительная частота Дф составляет 63, Ци — 47 и Пг — 2%. Заметный дефицит Пг-типов частично обусловлен, по-видимому, тем, что в Австралии редко встречаются растения, опыляемые птицами. Кроме того, птицы австралийской фауны отличаются от птиц тропической Америки: они иначе реагируют на цвет. Механизм опыления птицами имеет свои характерные особенности вследствие особого расположения соцветий; например, у опыляемых птицами растений сем. Myrtaceae ярко-красные соцветия расположены подобно щетинкам хвоста. Вместе с тем высокий процент растений Дф-типа дает основание предполагать, что в данной местности преобладает опыление насекомыми, привлекаемыми розовато-лиловой и голубой окраской цветков.

Мы располагаем подобными данными также относительно тропической флоры Вест-Индии. Они получены в результате анализа диких и искусственно выведенных видов и, следовательно, не совсем характерных для естественного местообитания. Частота Дф составляет в этом случае 47, Ци — 70, Пг — 17%. Высокий процент для Пг и до некоторой степени для Ци, без сомнения, свидетельствует о широком участии птиц в опылении растений (Van der Pijl, 1961).

Дихотомическая природа эволюции циановой окраски подтверждается также результатами изучения семейств, имеющих своих представителей как в тропиках, так и в умеренной полосе. В этом отношении наилучшим примером является сем. Polemoniaceae, местообитание которого ограничено Новым Светом, однако отдельные представители этого семейства распространены как на севере, так и в тропических областях Нового Света. Грант и Грант (Grant, Grant, 1965) представили исчерпывающее описание животных — опылителей этих растений. В свою моно-

графию авторы включили две цветные иллюстрации цветков типичных видов Polemoniaceae, опыляемых колибри и пчелами. Эти иллюстрации демонстрируют заметные различия в окраске и форме цветка. Цветки, опыляемые колибри, имеют длинный узкий венчик алого цвета. Для цветков, опыляемых пчелами, характерен широко открытый, короткий венчик, и почти все они голубого цвета.

Другие цветки представителей этого семейства имеют укороченный узкий венчик, окрашенный в розовато-лиловый или розовый цвет, и опыляются бабочками. В результате анализа антоцианидинов, присутствующих в лепестках 18 характерных представителей Polemoniaceae (табл. 2.5), выявлена четко выраженная корреляция между окраской цветка, типом антоцианидина и опылителем (Harborne, Smith, 1978, a). Так, во всех опыляемых колибри видах обнаружен пеларгонидин; исключение составляет один вид; в то же время все виды, опыляемые пчелами или жужжалами, содержат дельфинидин. Виды, опыляе-

Таблица 2.5. Корреляция между типами антоцианидина, окраской цветка и опылителем у Polemoniaceae

Растения	Окраска цветка	Антоцианидин ¹
Виды, опыляемые колибри		
<i>Cantua buxifolia</i>	Алая	Ци
<i>Loeselia mexicana</i>	Оранжево-красная	Пг
<i>Ipomopsis aggregata aggregata</i>	Ярко-красная	Пг
<i>I. aggregata bridgesii</i>	От красной до малиновой	Пг, Ци
<i>I. rubra</i>	Алая	Пг
<i>Collomia rawsoniana</i>	Оранжево-красная	Ци
Виды, опыляемые пчелами		
<i>Polemonium caeruleum</i>	Голубая	Дф
<i>Gilia capitata</i>	Фиолетово-голубая	Дф
<i>G. latiflora</i>	Фиолетовая	Дф/Ци
<i>Eriastrum densifolium</i>	Голубая	Дф
<i>Langloisia matthewsii</i>	Розовая	Дф/Ци
<i>Linanthus liniflorus</i>	Лиловая	Дф/Ци
Виды, опыляемые Lepidoptera		
<i>Phlox diffusa</i>	От розовой до лиловой	Дф/Ци
<i>P. drummondii</i>	От розовой до фиолетовой	Дф/Ци (Пг)
<i>Ipomopsis thurberi</i>	Фиолетовая	Дф
<i>Leptodactylon californicum</i>	Ярко-розовая	Дф/Ци
<i>L. pungens</i>	От розовой до темно-красной	Дф/Ци
<i>Linanthus dichotomus</i>	Красновато-коричневая	Ци

¹ Сокращения: Пг — пеларгонидин; Ци — цианидин; Дф — дельфинидин.

мые бабочками, занимают промежуточное положение и содержат главным образом цианидин или смесь цианидина и дельфинидина. Сходные различия в окраске цветков получены при сравнении пигментов, обнаруженных у тропических и умеренных представителей сем. Leguminosae и Plumbaginaceae. Результаты исследования сем. Gesneriaceae, внутри которого имеются существенные географические различия, приведены выше.

Эволюционные изменения в окраске цветка можно также наблюдать на уровне видов. Растения, по-видимому, вынуждены изменять свою окраску в пределах одной или двух генераций, с тем чтобы приспособиться к изменениям в наборе опылителей. Так, Бэкер и Хард (Baker, Hurd, 1968) обнаружили существенные различия в окраске цветков одного и того же растения, произрастающего на соседних участках местности. В частности, в северной Калифорнии травянистые растения открытых прерий опыляются пчелами и имеют желтые цветки. В темном Редвудском лесу эти растения опыляются ночными бабочками и имеют белые или бледно-розовые цветки. Виды растений, мигрирующие из одного места произрастания в другое, могут быстро изменять окраску своих цветков, с тем чтобы адаптироваться к новым условиям окружающей среды. Такие виды (например, рода *Viola*), разумеется, находятся в более выгодном положении по сравнению с видами, лишенными этой способности.

Растения характеризуются значительной гибкостью, позволяющей им быстро прекращать, модифицировать или восстанавливать синтез антоцианов в цветках в зависимости от имеющихся в данной местности опылителей. В этом отношении интерес представляют два автогамных вида сем. Polemoniaceae — *Allophylum gilioides* и *Microsteris gracilis* (Harborne, Smith, 1978a), которые, несмотря на то что в силу своей самосовместимости не нуждаются в опылителях, все же сохранили антоциановые пигменты своих исходных форм. Таким образом, эти растения оставили за собой возможность возврата в последующих поколениях к аутобридингу.

Одним из путей модификации окраски цветка является гибридизация, однако не всегда она оказывается полезной. Например, у *Penstemon* имеются две популяции растений, произрастающих в одной и той же местности: с красными цветками, опыляемыми колибри, и с голубыми, опыляемыми пчелами-плотниками (Grant, 1971). Цветки же гибрида окрашены в пурпурный цвет и привлекают уже других опылителей — ос. В этих цветках содержится дельфинидин, но с меньшим количеством пигментов, чем в голубых цветках; по-видимому, дельфинидин доминирует над пеларгонидином, присутствующим в красных цветках (Beale, 1941). Появление гибрида с пурпурными цветками не всегда целесообразно. Очевидно, он может оказаться в весь-

ма невыгодном положении, поскольку не способен привлекать опылителей родительских растений. В таких ситуациях гибрид вынужден быстро возвращаться к окраске цветка одного из родителей. Это обстоятельство, очевидно, ограничивает распространение гибридов внутри популяций растения.

4. Указатели нектара

Указатели нектара, или указательные пятна, представляют собой часть интенсивно пигментированной структуры цветка. Они предназначены для направления опыляющих насекомых в центр расположения половых органов и нектара. Указатели нектара особенно выделяются в цветках, опыляемых пчелами, и

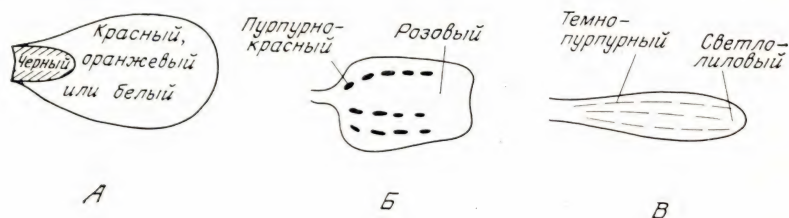


Рис. 2.6. Некоторые видимые указатели нектара в циановых цветках. А. *Papaver*: суперналожение цианидина в высокой концентрации на цианидиновый или пеларгонидиновый фон. Б. *Digitalis*: локальная концентрация пигмента венчика (цианидин) в виде пятен. В. *Streptocarpus*: локальная концентрация пигмента (мальвидин) в виде линий.

принимают целый ряд форм. Большинство из них уловимо для человеческого глаза и контрастно по цвету, например желтое пятно на губе голубого цветка *Cymbalaria muralis*. Указатели нектара могут принимать форму точек или линий на трубке венчика. По последним сведениям, некоторые указатели нектара, не видимые человеческим глазом, легко узнаются насекомыми благодаря их интенсивному поглощению в УФ-области. Это обстоятельство дает новый стимул для изучения указателей нектара у цветущих растений.

Видимые указатели нектара чаще всего образуются в результате концентрации антоциановых пигментов на поверхности венчика (рис. 2.6). Это характерно для наперстянки *Digitalis purpurea*, у которой на внутренней поверхности розового колоколообразного венчика, пигментированного цианидином, имеются многочисленные пятна (в них сконцентрирован тот же самый пигмент), направляющие насекомое к рыльцу и столбику. У растений *Streptocarpus* наблюдается сходная картина, с той лишь

разницей, что указатели нектара имеют форму линий, расположенных внутри трубчатого венчика.

Несколько по-иному дело обстоит у цветков рода *Papaver*, у которых указатели нектара обычно принимают форму пятен, расположенных у основания лепестков (рис. 2.6). В этом случае пигмент пятна (цианидин в виде 3-глюкозида) отличается от пигмента остальной части лепестка, который представляет собой

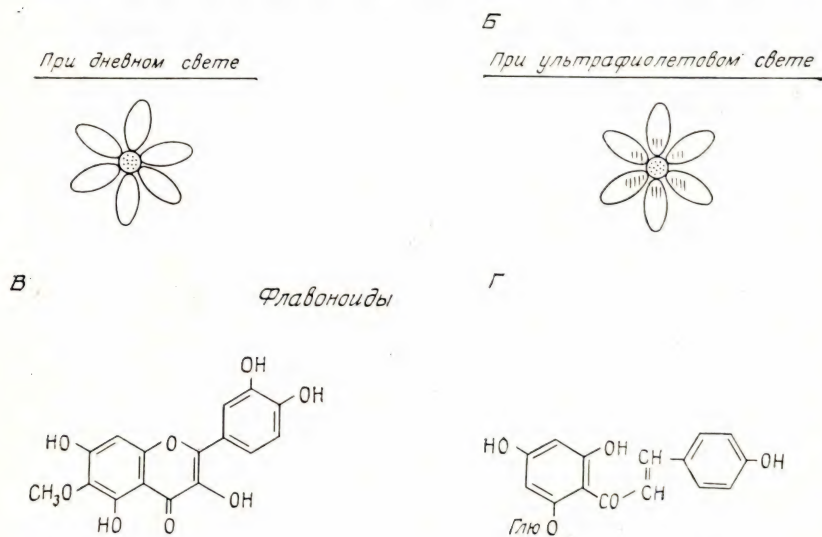


Рис. 2.7. Невидимые указатели нектара в желтых цветках. А. Каротиноиды распределены равномерно. Б. Производные кверцетегетина, локализованные вокруг центра цветка. В. Патулетин — указатель нектара у *Rudbeckia*. Г. Изозалипурпозид — указатель нектара у *Oenothera*.

цианидин в виде 3-софорозида (у *P. rhoeas*) или пеларгонидин, также в виде 3-софорозида (у *P. orientale*).

Первые биохимические данные о невидимых указателях нектара были получены Томпсоном и сотр. (Thompson et al., 1972). Свои исследования они проводили на растении *Rudbeckia hirta* сорта «Черноглазая Сусанна». При дневном освещении лепестки этого сложноцветного равномерно окрашены в желтый цвет. Однако в ультрафиолетовом свете наружная часть язычка, отражающая УФ-лучи, выглядит светлой, а внутренняя, поглощающая, выглядит темной (рис. 2.7). В результате химических анализов показано, что отражение УФ обусловлено каротиноидным пигментом, который равномерно распределен по язычку. Во внутренней же части язычка присутствует какой-то иной пиг-

мент. Там были обнаружены три желтых водорастворимых флавонола, в том числе производное патулетина (рис. 2.7).

У цветков *Rudbeckia* каждый из двух типов желтого пигмента имеет самостоятельную функцию. Каротиноид обеспечивает растению общую желтую окраску цветка для привлечения пчелы издалека. Желтые водорастворимые флавонолы, присутствующие только во внутренней части язычка, служат указателями нектара, направляя чувствительную к УФ пчелу сразу после посадки на цветок к нектару в центре цветка. Цветки многих высокоорганизованных растений содержат оба типа желтых пигментов. Это объясняется тем, что они выполняют различные функции (с. 57).

Невидимые указатели нектара легко обнаружить у растений с желтыми соцветиями при просмотре их в УФ-свете. Используя соответствующие фильтры, можно получить фотографии этих указателей. Такой анализ можно провести и на гербарных растениях. Однако в том случае, когда кроме желтых флавоноидов необходимо идентифицировать и каротиноиды, используют только живые соцветия. При исследовании гербарных растений УФ-указатели выявлены у ряда других сложноцветных, в частности у представителей той же трибы *Heliantheae*, к которой относится и *Rudbeckia* (Eisner et al., 1973). По последним сведениям, указатели нектара обнаружены у видов *Eriophyllum* и *Helianthus* (Harborne, Smith, 1978, b). Наличие в цветке желтого каротиноида и желтого флавоноида не означает а priori, что в нем присутствуют УФ-указатели. Мы обнаружили, что в трибе *Anthemideae* сем. *Compositae* имеется множество видов с желтыми соцветиями, в которых присутствуют как каротиноиды, так и желтые флавонолы (Harborne et al., 1976), однако функция последних в качестве указателей нектара не доказана.

К указателям нектара могут быть отнесены другие типы желтых флавоноидов. Как показали Демент и Рэвен (Dement, Raven, 1974), в цветках *Oenothera* (*Onagraceae*) УФ-указателем является халкон изозалипурпозид. Скогин и Закар (Scogin, Zakar, 1976) обнаружили, что в цветках *Bidens* (*Compositae*) поглощение в УФ-области обеспечивается халконами и ауронами. Такие УФ-указатели найдены у пяти из семи групп этого рода. Кроме того, показано, что размеры УФ-указателей на язычке варьируют.

УФ-указатели нектара присутствуют также в белых цветках, в которых флавоны и флавонолы дифференциально распределены по лепестку. Горовитц и Коэн (Horovitz, Cohen, 1972) получили фотографии, свидетельствующие о наличии УФ-указателей у растений с белыми цветками сем. *Cruciferae*. Установлено также, что у растений с белыми цветками сем. *Compositae* фла-

воны сконцентрированы лишь в эпидермальных клетках язычка; это, очевидно, способствует эффективной аттракции опылителей (Brehm, Krell, 1975).

III. Роль запаха цветков

1. Типы запаха

Решающую роль в привлечении опыляющих покрытосеменные растения насекомых чаще всего играет аромат или запах цветка. Есть основания полагать, что запах представляет собой более древний аттрактант, нежели окраска цветка. Так, многие примитивные цветки, опыляемые жуками, бесцветны, но обладают сильным запахом. Пчелы очень чувствительны к запахам, которые мы охарактеризовали бы как благоухающие или опьяняющие. Многие опыляемые пчелами цветки издают запах, например анютины глазки и другие виды *Viola*. Особое значение запах имеет для ночных опылителей, для которых зрительные стимулы практически отсутствуют. Так, сильный запах имеют цветки, опыляемые летучими мышами и ночными бабочками.

Известно, что насекомые чувствительны к ничтожным количествам пахучих веществ. По этой причине цветочные запахи эффективны в относительно низких концентрациях. Запах многих цветков почти неуловим для человека, но достаточно хорошо улавливается пчелами или бабочками. У многих растений максимум образования пахучих веществ скоординирован с моментом созревания пыльцы и готовности цветка к опылению. Образование пахучих веществ в течение суток также сопряжено с активностью опылителей, летающих днем или в сумерках.

Пахучие вещества выделяют не только лепестки, но и другие ткани растения. Так, на поверхности листа большинства губоцветных и некоторых других растений обнаружены особые железы, переполненные летучими маслами. При этом не ясно, вносят ли какой-либо вклад в привлечение опылителей запахи листа. Однако высшие животные, несомненно, чувствительны к ним — яркий пример представляет собой кошачья мята *Nepeta cataria*, привлекающая домашних кошек.

Запахи делятся на два основных класса: приятные, ароматные или фруктовые, и неприятные, или аминодные. В основу такой классификации легли обонятельные ощущения человека. Однако для опылителей не имеет значения, какое ощущение вызывает тот или иной запах у человека. Вещества с приятным запахом сосредоточены во фракции так называемых «эфирных масел», которую выделяют при перегонке с водяным паром или иным способом экстракции цветка. В состав этой фракции входит целый ряд органических веществ, главным образом моно-

и сесквитерпены, летучие ароматические вещества, а также простые алифатические спирты, кетоны и эфиры. Типичная структура некоторых пахучих веществ представлена на рис. 2.8. Иногда специфический запах цветка может быть обусловлен всего лишь одним пахучим соединением, но, как правило, запах — это сложный комплекс нескольких компонентов. Сущест-

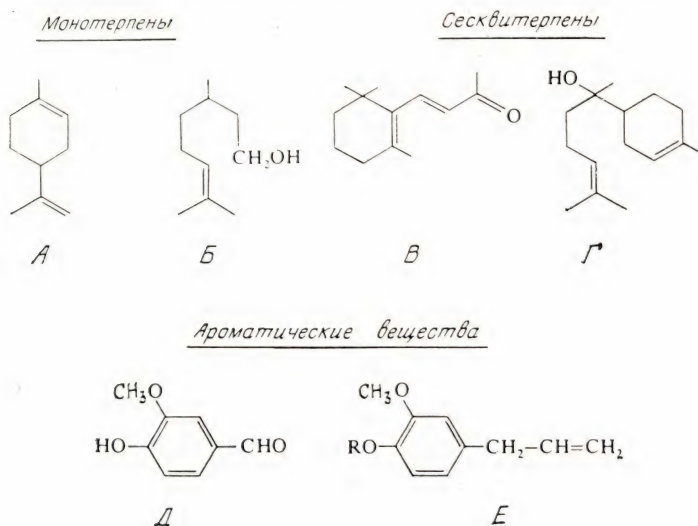


Рис. 2.8. Структура некоторых основных пахучих веществ цветков. *A*. Лимонен — основной компонент цветков citrusовых. *Б*. Гераниол в герани и розе. *В*. β -Ионон в фиалках. *Г*. α -(-)-Бисаболл в оранжевых цветках. *Д*. Ванилин в ванили и цветках орхидей. *Е*. $R=H$, евгенол в *Eugenia*; $R=CH_3$, метилевгенол в цветках *Cassia*.

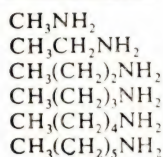
венно, что один компонент может усиливать эффективность остальных, создавая при этом специфический запах.

Цветочные запахи уже давно используются в парфюмерии. Хотя большинство современных духов имеет синтетическое происхождение, экстракты из естественных цветов по-прежнему играют главную роль в создании синтетических смесей. В Болгарии для нужд парфюмерной промышленности культивируются целые плантации роз. Благодаря исследованиям парфюмеров показано, что самый простейший запах цветка обусловлен смесью множества соединений, порядка сотни и более. Учитывая это обстоятельство, легко понять, что каждое растение обладает своим специфическим запахом.

Неприятные аминокислотные запахи растений изучены в меньшей степени. По этой причине наши знания о химической структуре

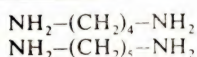
отталкивающих и весьма неприятных пахучих веществ фрагментарны. Мы приводим три типичных растения с отвратительным запахом — это борщевик обыкновенный (*Heracleum sphondylium*), морозник вонючий (*Helleborus foetidus*) и аронник пятнистый (*Arum maculatum*). Другие примеры растений с неприятным запахом можно встретить среди представителей сем. Umbel-

Моноамины



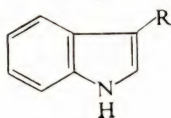
Метиламин
Этиламин
Пропиламин
Бутиламин
Амиламин
Гексиламин

Диамины



Путресцин
Кадаверин

Индолы



R = H, индол
R = CH₃, скатол

Рис. 2.9. Амины растений с неприятным запахом.

liferae и Agaraceae, к которым относятся вышеназванные растения. Неприятный запах — это своеобразная химическая мимикрия, благодаря которой растение издает запах разлагающегося белка или фекалий, вводя в заблуждение насекомых, питающихся падалью и экскрементами, и тем самым привлекая их внимание к соцветиям. Анализ пахучих веществ таких соцветий выявил их идентичность с веществами, выделяемыми падалью и экскрементами.

Основная составная часть аминокислотного запаха растений — это моноамины, обладающие неприятным рыбным запахом. Они довольно летучи, и набор их варьирует от метиламина до гексиламина (рис. 2.9). Свой вклад в аминокислотный запах может вносить свободный аммоний. Весьма неприятным запахом обладают два диамин, путресцин и кадаверин, представляющие собой продукты разложения белка. Известно, что эти диамины имеют растительное происхождение (Smith, 1975), однако до

сих пор они не обнаружены среди составных элементов, ответственных за аминокислотный запах. Тем не менее в некоторых случаях они, по-видимому, вносят свой вклад в создание такого запаха. Компонентами смеси с неприятным запахом являются также скатол и индол (с запахом фекалий) и алифатические органические кислоты, такие, как изобутиловая кислота (с протухшим запахом).

Способы привлечения, с помощью которых растения используют аминокислотные запахи в качестве ловушки для насекомых, исследованы достаточно полно (Fægri, Van der Pijl, 1979). Например, цветки *Arum nigrum* и *A. maculatum* ночью раскрывают свою ярко-красную обертку, из нее выступает початок, в котором дыхание происходит с необычно высокой скоростью и температура повышается до 30 °C (рис. 2.10). Образование большого количества тепла способствует улетучиванию амина с чрезвычайно сильным запахом разлагающихся фекалий. Этот запах привлекает навозных жуков и мух. Они садятся на початок, падают в камеру, образованную основанием соцветия, и таким образом оказываются в ловушке. Пойманные насекомые не могут выбраться наружу из-за скользкой внутренней поверхности обертки и в течение суток остаются в заключении. За это время они переносят пыльцу к восприимчивому столбику, затем происходят быстрые анатомические изменения (в частности, образование складок на поверхности обертки), благодаря которым насекомое выбирается наружу и улетает. Генерация тепла в початке — это замечательное свойство таких растений, благодаря которому повышается эффективность испускания початком запаха фекалий. В процессе усиленного дыхания расходуется некоторое количество крахмала, но с точки зрения метаболической эффективности оно, по-видимому, компенсируется тем, что для испускания запаха требуется ничтожно малое количество азотсодержащих веществ.

Существенно, что, выбравшись из цветка *Arum*, обсыпанное пылью насекомое переносит ее с одного растения на другое, производя при этом перекрестное опыление. Запах — это всего

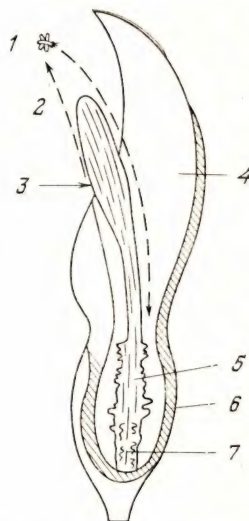


Рис. 2.10. Биохимия опыления у *Arum*. 1 — насекомое, 2 — аминокислотный запах, 3 — разогревающийся початок, 4 — пурпурная обертка, 5 — мужские цветки, 6 — маслянистые выделения, препятствующие выходу насекомого из цветка, 7 — женские цветки.

лишь обонятельная ловушка для насекомых, которая используется растением для достижения главной цели. Известно, что некоторые растения питаются насекомыми, и в таких случаях мухам, пойманным насекомоядными растениями, не удастся выбраться наружу. Для захвата насекомого растение использует привлекающий данное насекомое запах. Показано, что растения *Sarracenia flava* внутри своего кувшинчика производят пахучий алкалоид конинин, обладающий мышинным запахом. Это соединение не только заманивает насекомое в ловушку, но также в силу своей физиологической активности парализует его, облегчая тем самым процесс переваривания насекомого растением (Mody et al., 1976).

2. Феромоны насекомых и запахи цветков

Известно, что поведение насекомых регулируется химическими сигналами: одни насекомые выделяют летучие органические соединения для привлечения других. Эти соединения активны в незначительных количествах и называются феромонами, что указывает на их сходство с гормонами высших животных. Феромоны участвуют почти во всех аспектах жизни насекомого: питании, размножении, агрегации, кладке яиц, защите и мечении следов. Большинство феромонов — это простые алифатические спирты, кислоты или эфиры. Некоторые феромоны, будучи терпеноидами, идентичны пахучим веществам растений. Подробное описание феромонов изложено в работах Лоу и Регниера (Law, Regnier, 1971) и Джекобсона (Jacobson, 1972).

В последующих главах этой книги мы так или иначе будем касаться феромонов. В этой главе также уместно упомянуть о них в связи с тем, что аромат, испускаемый цветком для привлечения опылителя, может иметь сходство с обонятельным сигналом, который подает одно насекомое для привлечения другого. Иногда эти сигналы перекрываются и дают интересные результаты, которые будут рассмотрены ниже.

Жизнь насекомых (их общение друг с другом) целиком зависит от летучих веществ. По этой причине насекомые, очевидно, реагируют на подобные вещества, выделяемые растениями. С помощью привлекающих запахов растения заманивают насекомых в ловушку и используют их с целью опыления или пропитания. Насекомые «умеют» узнавать запахи отдельных цветков. По-видимому, этот фактор, более чем какой-либо другой, лежит в основе явления постоянства выбора цветка, когда насекомое ограничивает свое внимание одним или несколькими видами растений. В литературе было высказано фантастическое предположение о том, что некоторые растения выделяют вместе с запахом галлюциногенные и наркотические вещества, благодаря

которым насекомые попадают «на крючок» и между растением и насекомым может установиться симбиоз.

Приведем 3 примера, когда реакции на феромоны и цветочные запахи переплелись в поведении насекомых. Первый—это пример восточной фруктовой мушки *Dacus dorsalis*, которая в качестве феромона выделяет метилевгеноловый эфир фенилпропанола (рис. 2.8). Этот феромон регулирует пропитание и спаривание насекомого. Идентичное вещество присутствует в цветках некоторых растений, например золотого дождя *Cassia fistulosa* (Leguminosae), где оно служит аттрактантом для опылителя. У других растений метилевгенол обнаружен в составе фракции летучих масел. У *Zieria snuthii* (Rutaceae) он составляет до 85% всех содержащихся в нем масел. Поскольку он поразительно эффективен в аттракции плодовых мушек, было предложено использовать цветки *Cassia* и листья *Zieria* в качестве приманки в тех случаях, когда размножение *Dacus* приобретает угрожающие фруктовым садам размеры.

Эта плодовая мушка необычайно чувствительна к запаху вышеназванных цветков и листьев. Для захвата в ловушку одной мушки достаточно 0,01 мкг метилевгенола. Структура этого вещества высокоспецифична. Все попытки синтеза его аналогов потерпели неудачу: было синтезировано 34 соединения, большинство из которых оказались неактивными. Метилевгенол стимулирует питание самцов плодовой мушки, и этот факт может иметь тяжелые последствия, если его не учитывать. Так, если длительное время содержать взрослых плодовых мушек в присутствии следов метилевгенола, то они будут употреблять такое огромное количество пищи, что погибнут от переедания!

Второй пример взаимодействия феромона и цветочного запаха мы позаимствовали из работы Кёлленберга и Бергстрёма (Kullenberg, Bergström, 1975), посвященной опылению орхидных пчелами. В работе описан специфический способ аттракции определенных видов одиночных пчел рода *Andrena* цветками рода *Ophrys*. По форме и окраске орхидные цветки напоминают самок пчелы *Andrena*. Самец опускается на растение и в процессе «псевдокопуляции» опыляет цветок. Долгое время не было известно (Kullenberg, 1952), что зрительная привлекательность формы орхидного цветка тесно связана с обонятельной: запах орхиден имитирует половые ароматы пчелиных самок, благодаря чему самец осуществляет опыление орхидных.

В результате анализа активных компонентов запаха орхидных цветков установлено, что ключевыми веществами в этом случае являются бициклические сесквитерпены кадининового ряда. В цветках орхидных идентифицированы оба изомера (+)- и (—)- γ -кадинина, однако опытным путем показано, что самцы реагируют только на (—)-изомер.

В результате исследования содержимого пахучих желез показано, что секрет дафоровой железы самок *Andrena* содержит эфиры моно- и сесквитерпенов с открытой цепью. Основными составными частями секрета у пяти видов *Andrena* являются транс-фарнезил- и геранилгексаноаты; у шестого вида этого ро-

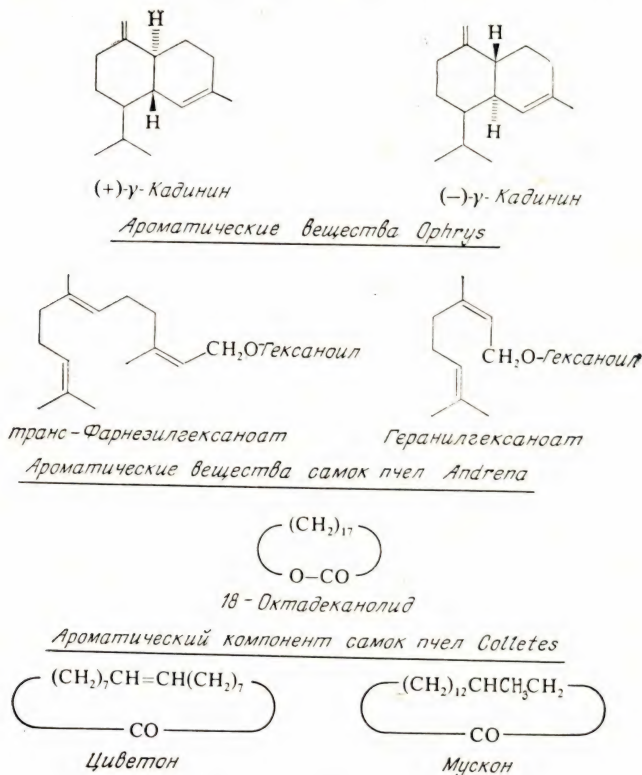


Рис. 2.11. Терпеноиды и макроциклические лактоны, участвующие во взаимодействиях пчел и орхидных.

да обнаружены октаноаты. По-видимому, бициклические сесквитерпены, определяющие запах *Ophrys*, достаточно сходны по своим ароматическим свойствам с половыми феромонами самки. Таким образом орхидеи «обманывают» самцов и «заставляют» их опылять себя.

Козволюция орхидных и пчел — процесс достаточно сложный. Псевдокопуляцию наблюдали по крайней мере у 15 видов или форм *Ophrys* и у пчел двух родов — *Andrena* и *Colletes*. Процесс опыления строго согласован: цветки определенных орхид-

ных предпочтительно посещаются определенными видами перепончатокрылых. Число различных летучих веществ, идентифицированных в составе ароматических веществ орхидных и головных желез самок пчел, достаточно велико, чтобы объяснить специфичность взаимоотношений этих растений и насекомых (Bergström, 1978).

Особенностью ароматических веществ самок *Andrena* является то, что они выполняют двойную функцию. Эти вещества имеют не только функцию феромонов, но входят также в состав выстилающего слоя при кладке яиц. Были исследованы также активные компоненты дафоровой железы двух других родов пчел — *Colletes* и *Halictus*. Они охарактеризованы как макроциклические лактоны. Одним из таких компонентов является 18-октадеканолд. Эти вещества также имеют двойное назначение. Здесь уместно сказать, что аналогичные лактоны присутствуют в половых аттрактантах животных; например, циветон — активный ароматический компонент африканской циветты *Viverra civetta* и мускон — ароматический компонент кабарги *Moschus moschiferus* (см. также гл. 7). Химическая структура большинства упомянутых выше соединений представлена на рис. 2.11.

Следующий интересный факт относительно секреции женских особей *Andrena* был открыт Тенгё и Бергстрёмом (Tengö, Bergström, 1977). Оказывается, вещества, синтезируемые в дафоровой железе пчел *Andrena*, используются пчелами рода *Nomada*, которые паразитируют в гнездах *Andrena*, в качестве химических сигналов, сообщающих о местонахождении гнезда. Самка *Nomada* откладывает свое яйцо в гнезде *Andrena*; из этого яйца затем вылупляется личинка, которая уничтожает яйцо пчелы-хозяйки и в виде корма потребляет его. Несмотря на ущерб, наносимый этим паразитом гнезду пчелы *Andrena*, у самок двух различных видов никогда не наблюдали агрессивного поведения. Однако отсутствие агрессии можно легко объяснить, если принять во внимание, что самки *Nomada* издают тот же запах, что и самки *Andrena*. Весьма интересно, что такие ароматические компоненты, как фарнезилгексаноат и геранилоктаноат, самки *Andrena* получают от самцов рода *Nomada*, которые в процессе спаривания опрыскивают этими веществами своих партнерш. В данном случае можно наблюдать химические связи коэволюционной адаптации, аналогичные взаимоотношениям между орхидными и пчелами *Andrena*.

Наконец, третий пример опыления пчелами орхидных, также почерпнутый из литературы, представляет собой случай, когда мужские особи эвглоссин, обитающих в тропических лесах Центральной и Южной Америки, используют цветочные запахи в качестве половых феромонов. Эвглоссины весьма необычно ведут себя при спаривании. Самцы имеют блестящую окраску и в

процессе спаривания собираются в рой для привлечения самок. Орхидные, опыляемые этими насекомыми, выделяют самые разнообразные ароматические вещества (зарегистрировано ~60 химически различающихся компонентов). В ходе опыления орхидных пчелы некоторых видов *Eulaema* собирают на своих задних лапках ароматические вещества и используют их для привлечения других самцов к тому же самому растению. Затем самцы образуют рой, привлекающий самок, и спариваются с ними. Компоненты орхидных, участвующие в этом процессе, включают евгенол, ванилин, цинеол, бензилацетат и метилциннамат. Различные виды пчел дифференциально предпочитают то или иное ароматическое вещество. Таким образом, механизмы, препятствующие спариванию различных видов пчел, могут быть обусловлены наличием избирательности у них в отношении ароматических веществ орхидных (Dodson, 1975).

IV. Роль нектара и пыльцы

1. Сахара нектара

Одна из главных причин, побуждающая насекомое посещать цветущие растения, заключается в добыче нектара. Его питательные свойства представляют большую ценность для большинства опылителей, особенно для тех, которые не получают питательные вещества из других источников (например, бабочки). Очевидно, привлечение опылителей к цветкам покрытосеменных — чуть ли не единственная функция нектара.

Большинство исследованных нектаров представляет собой простой раствор углеводов, имеющий сладковатый вкус. Концентрация сахара обычно варьирует от 15 до 75%. Среди углеводных компонентов нектара преобладают три типичных для растительного метаболизма сахара: глюкоза, фруктоза и сахароза (рис. 2.12). В нектаре ряда растений в следовых количествах обнаружены также олигосахариды. Из них чаще всего встречается трисахарид рафиноза (6^G - α -галактозилсахароза), особенно в нектаре растений Ranunculaceae и Berberidaceae и родственных семейств. В отдельных случаях встречаются дисахариды: мальтоза (глюкозил- $\alpha 1 \rightarrow 4$ -глюкоза), трегалоза (α -глюкозил- α -глюкоза) и мелибиоза (галактозил- $\alpha 1 \rightarrow 6$ -глюкоза) и трисахарид мелезитола (2^F - α -глюкозилсахароза).

В результате исследования свыше 900 видов растений было показано, что они различаются по относительному содержанию трех основных сахаров (Percival, 1961). Нектары покрытосеменных можно разделить на три большие группы: нектары с преимущественным содержанием сахарозы (например, у *Berberis*, *Helleborus*); нектары с равным количеством всех трех сахаров

(у *Abutilion*) и нектары с преобладанием глюкозы и фруктозы (у крестоцветных, зонтичных, некоторых сложноцветных). Эти наблюдения позволили предположить, что эволюция покрытосеменных происходила от видов с повышенным содержанием сахарозы в нектаре к видам с преобладанием в нем глюкозы и фруктозы. В последнем случае нектар представляется более совершенным в эволюционном отношении, поскольку смесь глю-

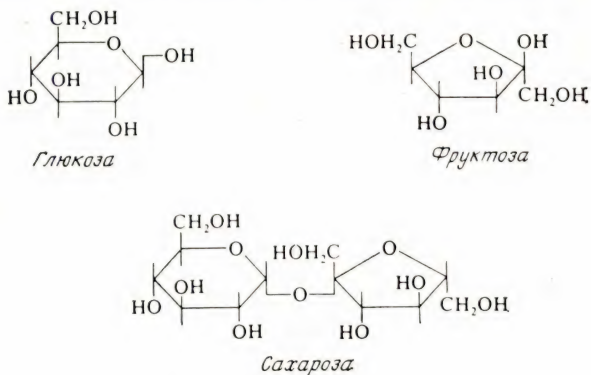


Рис. 2.12. Сахара нектара.

козы и фруктозы быстрее усваивается опылителями, чем сахароза, которая перед поступлением в кровь должна разрушиться до соответствующих компонентов. Эта гипотеза, однако, требует обстоятельного экспериментального подтверждения.

Мы проанализировали нектары растений рода *Rhododendron* и обнаружили в них все три типа сахаров. По соотношению этих сахаров, а также по наличию или отсутствию олигосахаридов нектары исследованных растений были поделены на 5 классов (табл. 2.6). Оказалось, что растения рода *Rhododendron* можно объединить в отдельные группы по образованию в них того или иного класса нектаров. Таким образом, приведенная классификация представляет интерес с таксономической точки зрения.

Соотношение сахаров, характерное для отдельного класса нектаров, не зависит от суточных и сезонных изменений. Поскольку благодаря инвертазе сахароза быстро превращается в глюкозу и фруктозу, можно было бы ожидать значительных изменений в соотношении сахаров с возрастом. Однако, хотя инвертаза идентифицирована в нектаре, по-видимому, она присутствует в недостаточном количестве или не всегда, чтобы существенно повлиять на соотношение сахаров. Кроме того, как показали Бейкер и Бейкер, содержание белка в нектаре ничтожно (Baker, Baker, 1975).

Таблица 2.6. Классы нектара у рода *Rhododendron*

Класс нектара ¹	Число видов с соответствующим классом нектара	Процент общего числа видов	Примеры видов, содержащих определенный нектар
Глю : Фру : Сах в соотношении 1 : 1 : 1	12	22	<i>R. phaeochrysum</i>
Сах со следами Глю и Фру	8	15	<i>R. augustinii</i>
Глю : Фру : Сах (1 : 1 : 1) с олигосахаридом ²	3	5	<i>R. jasminiflorum</i>
Только Сах	15	27	<i>R. camphylocarpum</i>
Только Глю и Фру	17	31	<i>R. campanulatum</i>

¹ Сокращения: Глю — глюкоза; Фру — фруктоза; Сах — сахароза.

² Олигосахарид, по-видимому рафиноза. Неопубликованные данные Куллена и Харборна (Cullen, Harborne).

2. Аминокислоты нектара

До недавнего времени было не ясно, входят ли в состав растительного нектара аминокислоты. За исключением нескольких сообщений (Ziegler, 1956), в литературе до 1973 г. отсутствовали четкие доказательства идентификации аминокислот в нектаре (Baker, Baker, 1973 a, b). Бейкер и Бейкер обнаружили их в 260 из 266 исследованных нектаров растений.

Авторы впервые подошли к поиску аминокислот, руководствуясь соображением, что некоторые опылители, особенно бабочки, практически полностью зависят от нектара как основного источника питания. Поскольку такие бабочки выживают в течение нескольких месяцев, они, очевидно, нуждаются в азоте так же, как и в сахаре. В своих исследованиях авторы ориентировались на ряд наблюдений натуралистов, отмечающих, как одни и те же бабочки способны удовлетворять свою потребность в азоте любым доступным в данный момент способом. Так, известно, что бабочки тропических лесов Южной Америки питаются как гниющими по берегам Амазонки останками крокодилов, так и гниющими плодами тропических деревьев семейства бобовых. Кроме того, в качестве источника азота бабочки могут использовать пот человека. По рассказам одного путешественника по северной Канаде исследователя, как только он присаживался в полдень на отдых и снимал сапоги, рой бабочек атаковывал его потные ноги и носки.

Хотя количество содержащихся в нектаре аминокислот незначительно, его вполне достаточно для обеспечения потребностей насекомого в азоте. Так, 0,4 мл нектара содержит примерно 840 ммоль аминокислот, суточное поступление которых смогло

Таблица 2.7. Концентрация аминокислот в нектаре различных растительных семейств

Относительное продвижение в эволюции	Семейство	Концентрация аминокислот по гистидиновой шкале ¹
Больше	Asclepiadaceae	8,4
	Liliaceae	7,4
	Campanulaceae	7,0
	Leguminosae	6,9
	Amaryllidaceae	6,9
	Compositae	6,3
Меньше	Rosaceae	3,9
	Myrtaceae	3,1
	Saxifragaceae	2,7
	Caprifoliaceae	2,2

¹ После нанесения капли нектара на бумагу и обработки нингидрином окраску пятна сравнивали с окраской стандартных растворов гистидина. Цифра 2 соответствует 98 мкМ раствору гистидина, 4—391 мкМ, 6—1,56 мМ и 8—6,25 мМ (Baker, Baker, 1973b).

бы удовлетворить потребность насекомого в азоте. Бейкер и Бейкер (Baker, Baker, 1973b) установили, что содержание азота в нектаре различных покрытосеменных варьирует, причем это варьирование коррелирует с эволюцией растений: нектар цветков примитивных древесных значительно беднее аминокислотами по сравнению с нектаром травянистых растений (табл. 2.7). Обнаружена также корреляция между содержанием аминокислот и типом опылителя. В частности, растения с низкой концентрацией аминокислот посещаются пчелами, которые могут получать азот из других источников (например, пыльцы), а растения, богатые аминокислотами, опыляются главным образом бабочками и реже — колибри. Таким образом, развитие растений, по видимому, происходило по пути повышения содержания азота в нектаре, что соответствовало питательным потребностям опылителей.

В растительных нектарах обнаружены все известные аминокислоты (Baker, Baker, 1975), причем нектары сильно различаются по аминокислотному составу. Чаше других в нектаре встречаются 10 необходимых для насекомых аминокислот: аргинин, гистидин, лизин, триптофан, фенилаланин, метионин, треонин, лейцин, изолейцин и валин; так же часто встречаются глутаминовая и аспарагиновая кислоты. Выявлены межвидовые вариации аминокислотного состава нектара, которые коррелируют с таксономией растений (Baker, Baker, 1976). Нектары гибридов двух видов с различным составом аминокислот содержат все аминокислоты обоих родителей, что отражает аддитивный характер наследственности.

3. Липиды нектара

На единицу веса липиды и составляющие их жирные кислоты значительно богаче энергией, чем сахара. Возможно, растению было бы выгодней в качестве питательных аттрактантов использовать жиры, а не сахара. Такая замена одного источника энергии другим довольно редко, но происходила в ходе эволюции покрытосеменных. Только совсем недавно среди компонентов нектара были обнаружены липиды. Сначала они были найдены у нескольких опыляемых пчелами представителей *Scrophulariaceae* (Vogel, 1969), а затем у растений 49 родов, относящихся к сем. *Scrophulariaceae*, *Iridaceae*, *Krameriaceae*, *Malpighiaceae*, *Orchidaceae* (Vogel, 1974).

Образование липидов в растительном нектаре, по-видимому, тесно связано с определенными видами одиночных пчел сем. *Anthophoridae*, которые опыляют растения вышеназванных семейств. Маслом питается потомство этих пчел и взрослые самцы. У пчел рода *Centris* масло собирают исключительно самки, которые приносят его в гнездо, смешивают с пыльцой и на эту смесь откладывают яйцо, обеспечивая будущей личинке богатый жирами корм. Таким образом, липиды играют определенную роль в коэволюции взаимоотношений между растением и опылителем. Пчелы извлекают выгоду из энергетически богатой растительной диеты, а растения соответственно опыляются этими пчелами.

Сведения о химическом составе жиросодержащих нектаров ограничены, и пока не ясно, относятся ли вообще липиды, обнаруженные в нектаре, к обычным триглицеридным липидам. В тех немногочисленных случаях, когда были проанализированы нектарные масла, показано, что они имеют необычную структуру. Масло, как правило, локализуется в трихомах цветка. Выделения трихом *Calceolaria pavonii* были исследованы Вогелем (Vogel, 1976), который идентифицировал основной липидный компонент как диглицерид уксусной кислоты и β -ацетоксистеариновой кислоты. В маслах растений *Krameria* обнаружены более редкие свободные жирные кислоты (Simpson et al., 1977). Это насыщенные жирные кислоты с длиной цепи от C_{16} до C_{22} , содержащие ацетат в β -положении. Одна из них — β -ацетоксистеариновая кислота $CH_3(CH_2)_{14}CHOAcCH_2CO_2H$ (Ac — ацетил CH_3COO), как у *Calceolaria*. Свободные жирные кислоты, вообще говоря, редко встречаются у растений, а β -ацетоксикислоты локализованы только в цветочном нектаре. Любопытно, подтвердится ли в будущих исследованиях уникальная природа масел других растений, содержащих богатый липидами аттрактант?

4. Токсины нектара

Иногда цветочные нектары содержат токсины, поступающие в них скорее всего из других частей растений. Токсины можно обнаружить также в меде, который продуцируется пчелами, питающимися нектаром ядовитых растений. Так, в нектаре *Rhododendron* обнаружен токсичный дитерпен ацетиландромедол. В нектаре ряда растений встречаются алкалоиды; например, у *Sophora microphylla* они присутствуют в таком количестве, что вызывают отравление медоносных пчел (Clinch et al., 1972). Токсичность алкалоидов представляет весьма серьезную опасность для людей, питающихся медом. Известно, что пчелы, питающиеся нектаром крестовника *Senecio jacobaea*, производят мед, в котором обнаружены пирролизидиновые алкалоиды, присутствующие в нектаре этого растения (Deinzer et al., 1977). Концентрация алкалоидов в меде варьируют от 0,3 до 3,9 ч. на млн. К счастью, такой мед имеет горький вкус и необычный цвет.

Кроме того, существует другая сторона медали: вещества, безвредные для человека, оказываются ядовитыми для пчел. Глюкозид арбутин из меда *Arbutus unedo*, по-видимому, представляет опасность для пчел (Pryce-Jones, 1944). Для них опасен также простой сахар галактоза, обнаруженный в выделениях цветков тюльпана (Barker, Lehner, 1976). Токсичность нектара и пыльцы *Filix* обусловлена маннозой. Известно, что насекомые не способны полностью метаболизировать этот сахар, так как у них отсутствует фермент маннозофосфат-изомеразы, в результате чего накапливается маннозо-6-фосфат, вызывающий паралич насекомых (Vogel, 1978).

Нельзя не согласиться, однако, с тем, что наши знания о токсичности нектара по-прежнему весьма ограничены и что «необходимо расширять исследования веществ, потенциально неблагоприятных для посетителей цветков» (Baker, Baker, 1975).

5. Экстрафлоральные нектарники

Экстрафлоральные нектарники представляют собой продуцирующие сахара железы прицветников, листьев, черешков и стеблей целого ряда покрытосеменных растений. Чаще всего они обнаруживаются у растений таких семейств, как Leguminosae, Orchidaceae и Passifloriaceae. Хотя экстрафлоральные нектарники имеют большое сходство с цветочными нектарниками и привлекают многих насекомых, они не имеют отношения к опылению. Функция экстрафлоральных нектарников долгое время оставалась неясной и спорной. Однако благодаря биохимическим исследованиям показано, что по составу продуцируемых пита-

тельных веществ, сахаров и аминокислот их нектар аналогичен цветочному нектару. Таким образом, экстрафлоральный нектар служит важным источником питания насекомых. Кроме того, экстрафлоральные нектарники имеют, по-видимому, экологическое значение. В литературе описан случай, когда некоторые виды муравьев, привлеченные экстрафлоральным нектаром, образуют колонии, которые защищают растение от поедания другими насекомыми (Bentley, 1977).

Взаимовыгодные отношения между растениями *Acacia* и муравьями высоко развиты (см. также гл. 3, разд. III, 3): муравьи яростно атакуют любое насекомое или животное, приближающееся к растению. Однако экологическая роль колоний муравьев, питающихся нектаром, неодинакова для разных растений. У *Ipomeae leptophylla*, например, посещаемые муравьями нектарники находятся в листьях и чашелистиках. В этом случае защитная роль муравьев состоит в том, чтобы оградить растение от жуков-зерновок, уничтожающих семена, и от саранчи, повреждающей цветки (Keeler, 1980). Таким образом, экстрафлоральный нектар вносит косвенный вклад в биологию опыления, устраняя вредных визитеров.

Растения с экстрафлоральными нектарниками продолжают секретировать сахара и аминокислоты независимо от ассоциации с колониями муравьев. Этот явно расточительный процесс явился одной из причин того, что экологическое значение этих органов получило оценку только в последнее время. По мнению физиологов, отток сахара из нектарников представляет собой способ удаления избыточного сахара в период активного роста, когда происходит максимальный синтез сахаров. Действительно, есть основания утверждать, что растения способны ограничивать секрецию нектарников до тех пор, пока не появятся активные насекомые. Так, у растений *Piper cenocladum*, взаимодействующих с муравьями *Phoidole bicornis*, образование пищевых тельц непосредственно связано с присутствием муравьев. Если они исчезают, синтез питательных веществ — сахаров, белков и липидов — прекращается (Risch, Rickson, 1981). Пищевые тельца этих растений абсолютно эквивалентны экстрафлоральным нектарникам других растений. По-видимому, те и другие растения экономят питательные вещества и продуцируют их только в случае появления и ассоциации с ними муравьев.

6. Питательная ценность пыльцы

Представление о питательной пользе, извлекаемой опылителями из растений, будет далеко не полным, если не упомянуть о пыльце. Пыльца обычно более доступна для опылителей, нежели нектар; она собирается и используется многими посетите-

лями цветков. Основными потребителями пыльцы являются жуки, причем, чтобы разрушить плотную оболочку пыльцы, им приходится пережевывать ее. Пчёлы также получают огромную пользу от пыльцы, которую они способны переваривать. Иногда пыльца смешивается с нектаром, и в таких случаях она представляет ценность для животных (например, бабочек *Heliconius*), питающихся исключительно нектаром.

Химический состав пыльцы обстоятельно исследован (Bagbier, 1970; Stanley, Linskens, 1974). Пыльца представляет собой богатый источник пищи. Она состоит из белка (16—30%), крахмала (1—7%), сахаров (0—15%) и жиров (3—10%). В следовых количествах присутствуют различные витамины и неорганические соли. В пыльце также имеются вторичные вещества. Пыльца большинства растений окрашена, особенно каротиноидами, а также флавоноидами. Окраска пыльцы — это зрительный сигнал для насекомых, указывающий им на источник пищи. Каротиноиды пыльцы чаще всего представлены α - и β -каротинами, лутеином, зеаксантином и их эпоксидами. Темно-красная и пурпурная пыльца окрашена антоцианидинами (например, у *Anemone*). В пыльце часто встречаются флавоноиды, особенно флавонол изорамнетин, которые придают пыльце бледно-желтую окраску.

Основное назначение пыльцы — это перенос мужского гаметофита, поэтому использование пыльцы животными в качестве пищи можно рассматривать как «воровство пыльцы» у растений. Конкуренции между этими двумя способами использования пыльцы нет, поскольку большинство покрытосеменных производит огромное количество пыльцы.

ЛИТЕРАТУРА

Книги и обзоры

- Baker H. G., Baker I. (1973b). Amino acid production in nectar. In: Heywood V. H. (ed.), *Taxonomy and Ecology*, pp. 243—264, Academic Press, London.
- Baker H. G., Baker I. (1975). Nectar constitution and pollinator-plant coevolution. In: Gilbert L. E., Raven P. H. (eds.), *Coevolution of Animals and Plants*, pp. 100—140, Texas Univ. Press, Austin.
- Baker H. G., Hurd P. D. (1968). Intrafloral ecology, *Ann. Rev. Entom.*, 13, 385—414.
- Barbier M. (1970). Chemistry and biochemistry of pollens. In: Reinhold L. and Lipschitz Y. (eds.), *Progress in Phytochemistry*, vol. 2, pp. 1—34, Wiley, London.
- Bergström G. (1978). Role of volatile chemicals in Ophrys — pollinator interactions. In: Harborne J. B. (ed.), *Biochemical Aspects of Plant and Animal Coevolution*, pp. 207—232, Academic Press, London.

- Crowe L.* (1964). Evolution of outbreeding in plants. I. The angiosperms, *Heredity*, **19**, 435—457.
- Dodson C. H.* (1975). Coevolution of orchids and bees. In: Gilbert L. E. and Raven P. H. (eds.), *Coevolution of Animals and Plants*, pp. 91—99, Texas Univ. Press, Austin.
- Faegri K., van der Pijl L.* (1979). *Principles of Pollination Ecology*, 3rd edn., Pergamon Press, Oxford.
- von Fritsch K.* (1950). *Bees, Their Vision, Chemical Senses and Language*, Cornell, Ithaca, New York.
- Goodwin T. W.* (ed.) (1976). *Chemistry and Biochemistry of the Plant Pigments*, 2nd edn., Academic Press, London.
- Grant V.* (1971). *Plant Speciation*, 435 pp., Columbia Univ. Press, New York.
- Grant V., Grant K. A.* (1965). *Flower Pollination in the Phlox Family*, Columbia Univ. Press, New York.
- Harborne J. B.* (1967). *Comparative Biochemistry of the Flavonoids*, 383 pp., Academic Press, London.
- Harborne J. B.* (1976). Functions of flavonoids in plants. In: Goodwin T. W. (ed.), *Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments*, 2nd edn., pp. 736—779, Academic Press, London.
- Jacobson M.* (1972). *Insect Sex Pheromones*, 382 pp., Academic Press, New York. [Имеется перевод: Джекобсон М. Половые феромоны насекомых. — М.: Мир, 1976.]
- Kullenberg B., Bergström G.* (1975). Chemical communication between living organisms, *Endeavour*, **34**, 59—66.
- Law J. H., Regnier F. E.* (1971). Pheromones, *Ann. Rev. Biochem.*, **40**, 533—548.
- Percival M. S.* (1961). Types of nectar in angiosperms, *New Phytol.*, **60**, 235—281.
- Piatelli M.* (1976). Betalains. In: Goodwin T. W. (ed.), *Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments*, 2nd edn., pp. 560—596, Academic Press, London.
- Proctor M., Yeo P.* (1973). *The Pollination of Flowers*, Collins, London.
- Richards A. J.* (ed.) (1978). *The Pollination of Flowers by Insects*, 213 pp., Academic Press, London.
- Smith T. A.* (1975). Recent advances in the biochemistry of plant amines, *Phytochemistry*, **14**, 865—890.
- Stanley G., Linskens H. F.* (1974). *Pollen: Biology Biochemistry and Management*, 307 pp., Springer-Verlag, Berlin.
- Vogel S.* (1978). Floral Ecology, *Progress in Botany*, **40**, 453—481.

Цитируемая литература

- Asen S., Stewart R. N., Norris K. H.* (1972). *Phytochemistry*, **11**, 1139—1144.
- Baker H. G., Baker I.* (1973a). *Nature (Lond.)*, **241**, 543—545.
- Baker H. G., Baker I.* (1976). *New Phytol.*, **76**, 87—98.
- Barker R. J., Lehner Y.* (1976). *Apidologie*, **7**, 109—111.
- Beale G. H.* (1941). *J. Genet.*, **42**, 197—213.
- Bentley B. L.* (1977). *Ann. Rev. Ecol. Syst.*, **8**, 407—427.
- Brehm B. G., Krell D.* (1975). *Science*, **190**, 1221—1223.
- Clinch P. G., Palmer-Jones T., Forster I. W.* (1972). *N. Z. J. Agric. Res.*, **15**, 194—201.
- Deinzer M. L., Thomson P. A., Burgett D. M., Isaacson D. L.* (1977). *Science*, **195**, 497—499.
- Dement W. A., Raven P. H.* (1974). *Nature (Lond.)*, **252**, 705—706.
- Eisner T., Eisner M., Hyppio P. A., Aneshansley D., Silbersgleid R. E.* (1973). *Science*, **179**, 486.
- Harborne J. B., Smith D. M.* (1978a). *Biochem. System. Ecol.*, **6**, 127—130.
- Harborne J. B., Smith D. M.* (1978b). *Biochem. System. Ecol.*, **6**, 287—291.

- Harborne J. B., Heywood V. H., King L. (1976). *Biochem. Syst. Ecol.*, **4**, 1—4.
- Hickman J. C. (1974). *Science*, **184**, 1290.
- Horovitz A., Cohen Y. (1972). *Amer. J. Bot.*, **59**, 706—713.
- Keeler K. H. (1980). *Amer. J. Bot.*, **67**, 216—222.
- Kullenberg B. (1952). *Bull. Soc. Hist. Nat. Afr. du Nord.*, **43**, 53.
- Pryce-Jones J. (1944). *Proc. Linn. Soc. London*, 129—174.
- Mody N. V., Henson R., Hedin P. A., Kokpol U., Miles D. H. (1976). *Experientia*, **32**, 829.
- Pijl L. van der (1961). *Evolution*, **15**, 44—59.
- Risch S. J., Rickson F. R. (1981). *Nature*, **291**, 149—150.
- Scogin R., Zakar K. (1976). *Biochem. Syst. Ecol.*, **4**, 165—168.
- Simpson B. B., Neff J. L., Seigler D. (1977). *Nature, Lond.*, **267**, 150—151.
- Tengö J., Bergström G. (1977). *Science*, **196**, 1117—1119.
- Thompson W. R., Meinwald J., Aneshansley D., Eisner T. (1972). *Science*, **177**, 528—530.
- Vogel S. (1969). *Abstracts XI Int. Bot. Congr. Seattle*, p. 229.
- Vogel S. (1974). *Trop. subtrop. Pflanzenw.* (7), 283—547.
- Vogel S. (1976). *Naturwissenschaften*, **63**, 44.
- Waser N. M., Price M. V. (1981). *Evolution*, **35**, 376—390.
- Ziegler H. (1956). *Planta*, **47**, 447—500.

Глава 3

Растительные токсины и их действие на животных

I. Введение

Как отмечает Фини (Feeny, 1975), в истории покрытосеменных далеко не случайным является факт, что насекомым и другим травоядным не удается уничтожать растения в широком масштабе. Зеленые растения продолжают господствовать в природе, несмотря на очевидную способность насекомых наносить им значительный ущерб, ярким примером чего является истребление растений саранчой. Из этого следует, что все растения должны обладать сильными репеллентными и токсичными свойствами по отношению к животным. Вместе с тем способность к избирательному преодолению таких защитных механизмов насекомыми и травоядными позволила им использовать растительную пищу, но в том ограниченном масштабе, какой мы наблюдаем в наши дни.

Защита растений основана как на физических, так и на химических факторах. Физические приспособления для защиты растений от поедания растительноядными можно без труда обнаружить — это жесткий эпидермис, толстый слой кутикулы, колючки, шипы и жгучие волоски. Защита может быть чисто стратегической, как, например, в случае злаковых трав, адаптирующихся к травоядным благодаря плотному прилеганию к земле и вегетативному размножению под землей. Чрезвычайно важной является химическая система защиты, которой располагают растения в виде различных токсинов и отпугивающих веществ. Токсины играли и продолжают играть ключевую роль в защите растений от травоядных.

Наши представления о растительных токсинах, которые рассматриваются в настоящей главе, долгое время находились под влиянием ограниченного взгляда, что токсичны только те растения, которые опасны для человека или сельскохозяйственных и домашних животных. Если рассматривать данный вопрос с этой точки зрения, то действительно ядовитыми оказываются сравнительно немногие растения; присутствующий в них токсин обычно представлен алкалоидом. Однако такое представление совсем не учитывает тот факт, что растения, относительно безвредные для нас, могут быть высокотоксичны для других групп животных — птиц, рыб и особенно для насекомых. Хорошо известны

такие инсектициды растительного происхождения, как никотин, пиретрины и рутеноиды. Вместе с тем о многих других растительных токсинах, опасных для насекомых, известно значительно меньше. В 1945 г. Мак-Инду (McIndoo) составил список из 1180 видов растений, содержащих яды для насекомых, большая часть которых не исследована до сих пор. В этой главе мы рассматриваем токсичность в самом широком смысле — относительно всех живых существ, питающихся растениями, от человека до насекомого. Таким образом, токсичность присуща большинству растений, а не только тем, которые помечены в списке растений мира буквой «я» для обозначения ядовитости.

Токсичность химического соединения всегда относительна; она зависит от дозы, полученной в данный период времени, возраста и состояния здоровья животного, механизма поглощения и способа выведения токсина из организма. Стероидный алкалоид соланин, например, присутствует во всех видах картофеля, но в таком ничтожном количестве, которое редко представляет опасность при его употреблении с пищей. Смерть от отравления соланином реальна только при чрезмерно высоком накоплении его в тех клубнях, которые находились на поверхности почвы и в результате чего «позеленели». В таких случаях жертвы не успевают адаптироваться к токсину и, если их не вырвет, они погибнут от расстройства дыхания. Таким образом, смертельный исход от введения токсина зависит от того, имеет ли животное время для привыкания к небольшим количествам яда в рационе, иными словами, способно ли оно развивать механизмы детоксикации.

Токсины часто выступают в роли репеллентов, поскольку растения, как правило, дают о себе знать с помощью предупредительных сигналов зрительной или обонятельной природы. Таким образом, животные могут быть осведомлены о присутствии токсинов в растении, даже не прикасаясь к нему. В частности, горчичные масла, которые встречаются у крестоцветных в связанной форме и токсичны для многих насекомых, имеют острый, едкий запах и, по-видимому, непрерывно выделяются из растения в следовых количествах. Прямое предупреждение об опасности может осуществляться также визуальным способом, когда токсин откладывается на поверхности листьев или других органов. Потенциально токсичные вторичные вещества находят в восковом налете листьев. Известно, что токсичный хинон либо выделяется железистыми волосками, как у *Primula obconica*, или же откладывается на нижней поверхности листа, как в случае некоторых двугубых. Признаком химической защиты древесных растений является выделение ими смолы из коры и плодов.

Что касается синильной кислоты, то в интактных растениях,

содержащих цианогенные гликозиды, ее образование исключено, поскольку субстраты и ферменты для этой реакции локализованы в разных органеллах. Только при повреждении ткани листа растительной субстрат и фермент приходят в соприкосновение и выделяется яд, имеющий характерный предупреждающий об опасности запах «горького миндаля». Предупредительным сигналом алкалоидов и сапонинов является горький вкус, который воспринимается животными уже в момент поедания растений, содержащих такие вещества. Известно, что большинство алкалоидов и сапонинов имеют горький вкус, причем эталоном горечи является хинин — алкалоид коры хинного дерева, — вызывающий чувство горечи у человека даже в концентрации $1 \cdot 10^{-6}$ М. Многие другие растительные вещества также имеют горький вкус, в частности тритерпеноид кукурбитацин, присутствующий в растениях семейства тыквенных, и отпугивающий растительноядных животных. Млечный сок цикория или одуванчика лекарственного и других сложноцветных также играет определенную роль в отпугивании растительноядных, поскольку среди его компонентов часто встречаются горькие токсины.

Наконец, связь токсичности с предупредительной окраской можно проследить на примере интенсивно окрашенных, имеющих зловещий вид темно-пурпурных ягод белладонны (*Atropa belladonna*). Цветовой сигнал имеет в этом случае двойную цель. Во-первых, он предупреждает травоядных млекопитающих, которые могут погибнуть от токсичных алкалоидов, в изобилии присутствующих в таких ягодах. Во-вторых, он служит питательной приманкой для толерантных к токсину животных, в частности птиц, которые затем распространяют семена этого растения.

Настоящая глава предназначена для того, чтобы дать исчерпывающее представление о растительных токсинах. При этом нам хотелось бы обратить внимание на обнаруженные в последнее время классы токсинов, а также рассмотреть экологическую роль этих токсинов в отношениях между растениями и животными.

II. Различные классы растительных токсинов

1. Азотсодержащие токсины

Среди азотсодержащих токсинов растений (табл. 3.1) наиболее простой в структурном отношении класс токсинов представляют собой небелковые аминокислоты. Эти аминокислоты широко распространены в растительном мире и, являясь антиметаболитами той или иной из двадцати белковых аминокислот, ока-

Таблица 3.1. Некоторые азотсодержащие токсины растений

Класс соединения	Примеры	Токсичность и объекты действия токсинов
Небелковые аминокислоты	L-ДОФА в семенах <i>Muscipia</i> β -Цианоаланин в семенах <i>Vicia</i>	Насекомые, особенно жуки-зерновки Летальная доза для крыс 200 мг/(кг веса тела)
Цианогенные гликозиды	Линамарин и лотаустралин у <i>Lotus corniculatus</i>	Универсальная; летальная доза HCN для человека 50 мг
Глюкозинолаты	Синигрин у <i>Brassica</i>	Крупный рогатый скот и насекомые
Алкалоиды	Сенеционин в листьях крестовника <i>Senecio jacobaea</i> Атропин в ягодах <i>Atropa belladonna</i>	Особенно крупный рогатый скот Млекопитающие, нетоксичен для птиц; ЛД ₅₀ для крыс 750 мг/кг
Пептиды	Аманитин у <i>Amanita phalloides</i> Вискотексин в ягодах <i>Viscum album</i>	Млекопитающие Животные, за исключением птиц
Белки	Абрин у <i>Abrus precatorius</i> Фитогемагглютинин у <i>Phaseolus vulgaris</i>	Летальная доза для человека 0,5 мг Жуки-зерновки

зывают прямое токсическое действие (рис. 3.1). В частности, если в белок ошибочно включится азетидин-2-карбоновая кислота, может образоваться дефектный фермент, неспособный нормально функционировать, и животное погибает. Токсическое действие других небелковых аминокислот может быть в некоторых случаях более сложным. Например, 3,4-дигидроксифенилаланин, или L-ДОФА, вредный для насекомых, подавляет активность тирозиназы — фермента, необходимого для уплотнения и потемнения кутикулы насекомого.

В настоящее время известно примерно 300 подобных аминокислот растений (Fowden, 1970; Bell, 1980). Они обнаружены у ряда неродственных между собою семейств, однако преимущественное распространение они получили среди бобовых и обнаружены главным образом в семенах. Одним из всесторонне изученных токсинов является азетидин-2-карбоновая кислота, впервые выделенная из *Convallaria majalis* (Liliaceae). Она относительно широко распространена, встречается у некоторых представителей бобовых и токсична вследствие своего ингибирующего действия на синтез или утилизацию пролина. Растения, образующие азетидин-2-карбоновую кислоту в том же количест-

ве, как и *Convallaria*, защищены от ее пагубного действия благодаря способности белоксинтезирующего аппарата, в частности пролин-тРНК-синтетазы, распознавать эту кислоту и не включать ее в белок. Неадаптированные растения ошибочно принимают азетидин-2-карбоновую кислоту за пролин и включают ее в белок, в результате чего могут погибнуть.

Экологическая функция токсических аминокислот в семенах бобовых достаточно понятна, поскольку они имеют довольно

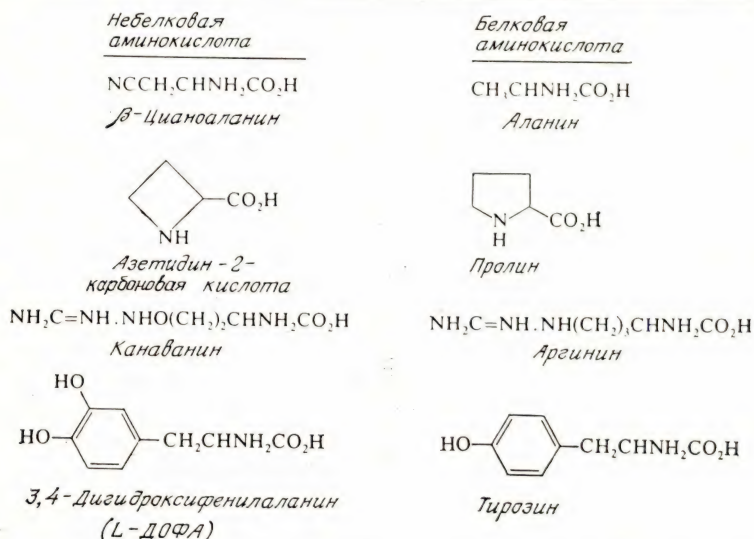


Рис. 3.1. Токсичные небелковые аминокислоты и их аналоги среди белковых аминокислот.

крупные размеры и служат богатым источником питания для любых травоядных. В отсутствие защиты семена, несомненно, были бы полностью истреблены. Токсичность у таких растений обусловлена присутствием целого ряда различных веществ (Bell, 1972). В семенах видов *Vicia* найден β-цианоаланин (или его γ-глутамильное производное); он токсичен для млекопитающих, вызывая конвульсии и смерть при введении крысам в концентрации 200 мг/(кг веса тела). Весьма распространенным токсином у бобовых является канаванин, который обнаружен в семенах канавалии мечевидной (*Canavalia ensiformis*) в количестве 4—6% сырого веса, а в семенах *Dioclea megacarpa* — в пределах 7—10% сырого веса. Подобно тому как β-цианоаланин токсичен для крыс, канаванин токсичен для мышей, что, воз-

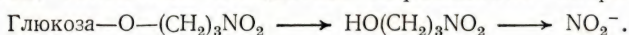
можно, служит для семян защитой от растительноядных животных.

Однако основная защитная роль небелковых аминокислот у бобовых сводится, по-видимому, к защите от поедания насекомыми. В частности, в семенах *Мисипа* содержится от 6 до 9% L-ДОФА. Это вещество относительно безвредно для млекопитающих и даже используется в медицине для лечения болезни Паркинсона; вместе с тем оно представляет опасность для насекомых. L-ДОФА вызывает гибель личинок южных «походных червей» *Prodenia eridania*. Его экологическую роль обсуждает Янзен (Janzen, 1969) на примере жуков-зерновок, нападающих в лесах Бразилии на семена *Мисипа* и других бобовых. Например, если два дерева из семейства бобовых растут по соседству, то семена одного из них, защищенные присутствием L-ДОФА, не заражаются зерновкой, в то время как семена другого, у которого защитное вещество отсутствует, сплошь изрешечены жуками-зерновками. Измерение размера и количества семян в этих двух случаях указывает на то, что деревья способны регулировать образование семян в зависимости от содержания в них отпугивающих веществ и эффективности защиты от истребления жуками. Установлено, что семена многих бобовых содержат инсектицидные компоненты, которые были получены в дальнейшем в опытах по кормлению «походных червей» мукой этих семян (Rehr et al., 1973a).

Хотя присутствие небелковых аминокислот в семенах обеспечивает им общую защиту против насекомых, весьма вероятно, что отдельные виды насекомых способны преодолевать этот барьер путем инактивации токсина или каким-либо иным способом. Это относится к личинкам зерновок *Caryedes brasiliensis*, питающимся в Коста-Рике исключительно семенами *Dioclea megacarpa*, которые, как отмечалось выше, содержат очень много канаванина. С помощью биохимических исследований показано существование у этих жуков двойной защиты против потенциального токсина. Во-первых, белоксинтезирующий аппарат таких личинок способен не включать канаванин в белок, несмотря на его структурное сходство с аминокислотой аргинином (рис. 3.1), т. е. аргинил-тРНК-синтетаза жука распознает различия между аминокислотами и в результате белок, содержащий канаванин, не образуется (Rosenthal et al., 1976). Во-вторых, личинки этого жука обладают необычайно высокой активностью уреазы. Этот фермент способствует превращению канаванина, образующегося под действием аргиназы, через мочевины в аммоний. Таким образом, канаванин в обоих случаях обезвреживается и благодаря личинкам превращается в источник азота (Rosenthal et al., 1977).

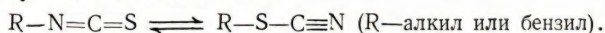
Следующий простой по структуре класс азотсодержащих

токсиканов — это цианогенные гликозиды. Сами по себе они безвредны, но при ферментативном разрушении выделяют синильную кислоту. Основным местом действия HCN является цитохромная система, где она ингибирует конечный этап дыхания; при этом клетки испытывают кислородное голодание, что приводит к быстрой гибели организма. Распространение и экологическая роль связанных форм HCN будут обсуждаться в последнем разделе этой главы. Нитрит, подобно HCN, также является токсичным для целого ряда организмов; у некоторых растений, особенно у видов *Astragalus*, накапливаются гликозиды нитросоединений, токсичных вследствие образования нитрита:



Любопытно, что приведенный выше гликозид, мизеротоксин, воздействует главным образом на крупный рогатый скот, хотя нервная система человека не абсолютно устойчива к отравлению нитритом. Между прочим, род *Astragalus*, многие виды которого содержат мизеротоксин или близкие ему нитросоединения (Stermitz et al., 1972), весьма гетерогенен по составу токсичных компонентов. Некоторые виды накапливают селенсодержащие аминокислоты (например, *A. racemosus*) (гл. 1), а в отношении других (например, астрагал *A. mollisimus*) до сих пор не ясно, ядовиты ли они для животных.

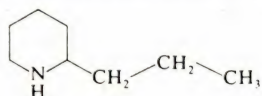
Глюкозинолаты (гликозиды горчичного масла) биосинтетически тесно связаны с цианогенными гликозидами и также токсичны для животных в том случае, если присутствуют в растении в достаточном количестве, как, например, у диких видов *Brassica*. При этом симптомы отравления проявляются в виде гастроэнтеритов, слюнотечения, диареи и раздражения полости рта. Они обусловлены выделением изотиоцианатов (горчичных масел), обладающих высокой токсичностью. Другая опасность заключается в высвобождении изотиоцианатов из связанной формы, в результате чего они частично перегруппировываются в соответствующие тиоцианаты:



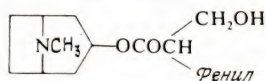
Последние соединения приводят к гипертирозидизму и вызывают образование зоба; по этой причине они представляют опасность для млекопитающих. Как показали Эриксон и Фини (Erickson, Feeny, 1974), глюкозинолаты токсичны для насекомых. Эти авторы установили, что гусеницы бабочки махаон (*Papilio polyxenes*) погибают при кормлении их листьями сельдерея, инфицированными синигрином в концентрации 0,1% сырого веса листа.

Самым известным классом растительных токсинов являются алкалоиды (рис. 3.2). С незапамятных времен они применялись как средство для отравления. Древние греки, например, отрав-

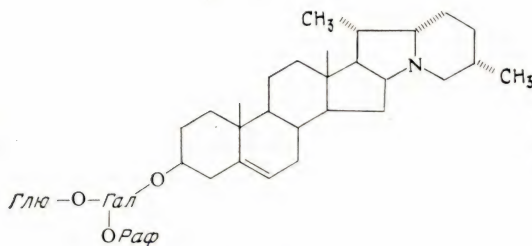
вили философа Сократа, используя для этой цели экстракт из листьев болиголова. В настоящее время физиологические эффекты алкалоидов на центральную нервную систему человека хорошо изучены, и алкалоиды широко используются в современной медицине. Расшифрована структура по крайней мере 5500 алкалоидов, однако предстоит изучить еще больше. Алкалоиды встречаются у покрытосеменных, хотя и спорадически; они обнаружены приблизительно у 20% семейств высших расте-



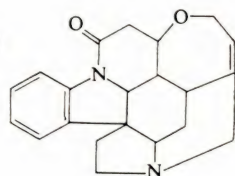
Кониин из *Conium maculatum*
(Umbelliferae)



Атропин из *Atropa belladonna* (Solanaceae)



Соланин из *Solanum tuberosum*
(Solanaceae)



Стрихнин из *Strychnos nux-vomica* (Loganiaceae)

Рис. 3.2. Некоторые типичные алкалоиды растений. Глю — глюкоза; Гал — галактоза; Раф — рафиноза.

ний. Термин «алкалоиды» охватывает огромное число химических структур, от простого моноциклического пиперидина — кониина болиголова *Conium maculatum* — до гекса- и гептациклических алкалоидов, подобных соланину растения *Solanum tuberosum* и стрихнину *Strychnos nux-vomica*. Не все алкалоиды высокотоксичны; некоторые представляют опасность в той же мере, как, скажем, атропин — основной токсин красавки (*Atropa belladonna*). Однако в общем большая часть алкалоидов обладает токсическим действием при попадании в организм животного либо в больших дозах, либо в малых дозах, но при пребывании там в течение длительного периода времени.

Одной из наиболее токсичных является группа пирролизидиновых алкалоидов. Известно, что они токсичны для крупного рогатого скота и входят в состав ядов некоторых видов *Senecio*. Пирролизидиновые алкалоиды опасны также и для человека. Здесь следует отметить, что они недавно обнаружены (Culvenor

et al., 1980) в листьях окопника лекарственного (*Symphytum officinale*) — растения, которое принято считать безвредным. Последнее сообщение вызывает особый интерес в связи с тем, что окопник используется в медицине и рекомендуется как средство для повышения аппетита. Содержание пирролизидиновых алкалоидов в листьях *S. officinale* и гибрида *S. officinale* × *S. uplandicum* (известного как русский окопник) может достигать 0,15% сухого веса; кроме того, показано, что неочищенные экстракты из листьев вызывают у крыс хроническое отравление печени. Очевидно, во избежание заболевания печени не следует принимать его экстракты в качестве лекарства. Экологическую функцию и токсичность пирролизидиновых алкалоидов мы проанализируем в этой главе позже (разд. V.2).

Несмотря на то что проявления токсического действия растительных алкалоидов у млекопитающих, особенно у человека и у сельскохозяйственных животных, в целом хорошо изучены, сведения об их тератогенных эффектах появились только в последнее время. Поглощаемого с пищей количества алкалоидов может быть недостаточно, чтобы убить корову или овцу, однако этого количества может оказаться вполне достаточно, чтобы вызвать врожденные уродства у их потомства. К таким алкалоидам относятся алкалоиды пирролизидиновой группы, никотиновой группы, алкалоиды *Lupinus*, а также простое производное пиперидина — конинин болиголова (Keeler, 1975). Уродства в потомстве обычно проявляются в виде нарушений скелета и дефектов пальцев или неба. Неполноценное поголовье скота, разумеется, ограничивает скорость естественного отбора. Тератогенные эффекты у человека также проявляются в нарушении скелета, которое известно как «раздвоенный позвоночник». Подобные явления возникают в результате повышенного потребления беременными женщинами клубней картофеля, содержащих алкалоид соланин. Однако связь между врожденными дефектами и диетой человека достаточно сложна, и значение ядовитых веществ картофеля как причинных агентов еще далеко не доказано (Кис, 1975).

Принято считать, что растительные белки, как правило, не токсичны, между тем известно несколько белков, представляющих большую опасность для животных. Один из них — абрин, основной белок семян *Abrus precatorius* (Leguminosae); его летальная доза для человека — 0,5 мг. Семена этого растения ярко окрашены в красный и черный цвета и используются жителями Африки для изготовления ожерелий. В связи с этим эпизодически имеют место случаи отравления абрином. Подобно большинству белков, абрин денатурируется при нагревании и при температуре выше 65°C теряет токсичность. Другим хорошо известным белковым токсином является ризин, белок клещевины обыкновенной.

новенной (*Ricinus communis*). Это протоплазматический яд, его летальная доза для мышей составляет 0,001 мкг азота рицина/г веса тела.

В некоторых семенах семейства бобовых, в частности у сои *Glycine max*, содержатся белки — ингибиторы трипсина. Сами по себе они не токсичны, однако питательная ценность семян, содержащих такие белки, понижается, и в этом, по-видимому, проявляется их защитная функция. В семенах бобовых найдены также другие белки, фитогемагглютинины, названные так благодаря их способности коагулировать эритроциты крови. Эти гликопротеины, обычно используемые для определения группы крови, встречаются в семенах многих растений как сем. Leguminosae, так и других покрытосеменных (они обнаружены в 79 из 147 исследованных семейств) (Toms, Western, 1971). Экологическим значением этих белков долго пренебрегали, однако в своей последней публикации Янзен и сотр. (Janzen et al., 1976) высказали предположение об их роли в защите от насекомых. Авторам удалось показать, что избирательное поедание зерновками *Callosobruchus maculatus* семян вигны (*Vigna unguiculatus*), но не фасоли (*Phaseolus vulgaris*), обусловлено тем, что первые не содержат фитогемагглютининов, а последние богаты этими белками. «Искусственные» семена, приготовленные из муки семян вигны с добавлением от 1 до 5% фитогемагглютинина фасоли, оказались летальными для жуков. В этом случае ингибиторы трипсина присутствовали в семенах обоих видов, и, следовательно, они не причастны к отпугиванию насекомых.

В какой мере белковые токсины обеспечивают покрытосеменным защиту от хищничества животных, по существу, неизвестно, тем не менее приведенные выше примеры иллюстрируют потенциальные возможности растительных белков в такой защите. Сходным образом могут быть использованы также пептиды. Токсичные пептиды встречаются как у высших растений (вискотоксин у омелы белой, *Viscum album*), так и у грибов (циклический гептапептид аманитин у *Amanita phalloides*).

2. Безазотистые токсины

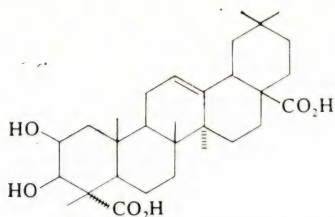
Известно, что не все растительные токсины являются алкалоидами или хотя бы содержат в своей структуре атом азота. Существует множество ядовитых веществ, имеющих структуру терпеноидов или достаточно простых углеводов. Например, многие растительные экстракты, используемые жителями Африки для ядовитых наконечников стрел, в виде активных ингредиентов содержат в своем составе сердечные гликозиды, такие, как убаин. Эти стероидные соединения являются сердечными ядами. Кроме того, потребление людьми или крупным рогатым

Таблица 3.2. Безазотистые токсины растений

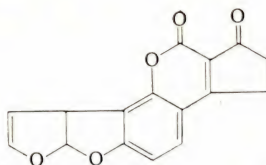
Класс соединения	Примеры	Токсичность
Сердечные гликозиды	Убаинн у <i>Acokanthera ouabai</i>	Сердечный яд; ЛД ₅₀ для крыс 17,2 мг/кг
Сапонины	Медикагеновая кислота в листьях <i>Medicago sativa</i>	Для рыб, насекомых
Флавоноиды	Ротенон в корнях <i>Derris</i>	Главным образом для насекомых и рыб
Хиноны	Гиперицин в листьях <i>Hypericum perforatum</i>	Для млекопитающих
Полиацетилены	Цикутотоксин в корнях <i>Cicuta virosa</i>	»
	Энантотоксин в корнях <i>Oenanthe crocata</i>	»
Афлатоксины	Афлатоксин В ₁ из земляных орехов, зараженных <i>Aspergillus flavus</i>	Для птиц и млекопитающих

скотом причудливых корней омежника (*Oenanthe clocata*) приводит к отравлению [называемому «пятипалой смертью» («five-finger death»)], причиной которого является присутствие в корнях полиацетиленовых углеводов, таких, как энантотоксин.

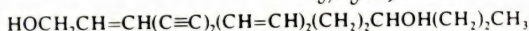
Один из простейших безазотистых токсинов — монофторуксусная кислота $\text{CH}_2\text{FCO}_2\text{H}$ — содержится в южноафриканском растении *Dichapetalum cymosum*. Она весьма ядовита, поскольку в результате ингибирования цикла Кребса останавливает дыхание; ее смертельная доза для человека составляет 2—5 мг/кг веса тела). Фторуксусная кислота включается в цикл Кребса вместо ацетата и метаболизируется до фторлимонной кислоты, но фермент аконитаза отвергает этот субстрат в качестве заменителя лимонной кислоты, в результате чего дыхательный цикл прерывается. Следующей токсичной органической кислотой, встречающейся у таких растений, как ревень (в листьях), является щавелевая кислота $(\text{CO}_2\text{H})_2$. Правда, она токсична только в том случае, когда, связываясь с ионами натрия или калия, образует растворимую соль; соль кальция, напротив, нерастворима и может проходить через организм животного без ущерба для него. Несмотря на простую структуру щавелевой кислоты, механизм ее действия мало понятен, хотя предполагается, что она служит препятствием на конечном этапе дыхания, ингибируя ключевой фермент сукцинатдегидрогеназу. Летальная доза щавелевой кислоты достаточно высока; опасность для животного представляют, по-видимому, лишь растения, содержащие более 10% щавелевой кислоты от сухого веса (Keeler et al., 1978).



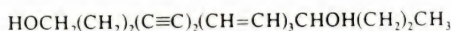
Медикагеновая кислота из
Medicago sativa (люцерна)



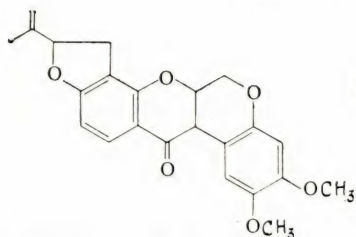
Афлатоксин В₁ из *Aspergillus flavus*, растущего на
земляных орехах (*Arachis hypogaea*)



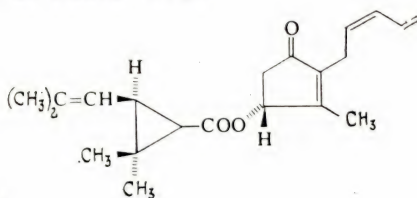
Энантотоксин из *Oenanthe crocata*



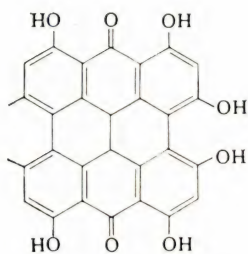
Цикутотоксин из *Cicuta virosa*



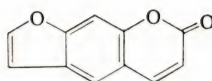
Ротенон из корней *Derris*



Пиретрин I из
Chrysanthemum cinerifolium



Гиперичин из
Hypericum perforatum



Псорален из листьев и
стеблей зонтичных

Рис. 3.3. Некоторые безазотистые токсины растений.

Основные классы известных безазотистых токсинов представлены в табл. 3.2, а структурные формулы некоторых из них приводятся на рис. 3.3. Из терпеноидов упоминаются две особо токсичные группы — сердечные гликозиды и сапонины. К токсичным веществам относятся также дитерпены, присутствующие

в листьях и цветках *Rhododendron*. Кроме того, среди сесквитерпеновых лактонов, широко распространенных у представителей семейства сложноцветных, встречаются соединения, обладающие либо токсичностью по отношению к насекомым (Burnett et al., 1974), либо репеллентными свойствами, проявляющимися в аллергических реакциях на коже животных (Mitchell, 1975). Несколько сесквитерпеновых лактонов представляют собой ядовитые вещества для сельскохозяйственных животных (например, гименовин у *Hymenoxys odorata*); по некоторым данным, для целого ряда лактонов характерна антиопухолевая активность (Rodriguez et al., 1976). Экология терпеновых токсинов сейчас интенсивно изучается; однако относительно сердечных гликозидов кое-что уже известно, более подробно о них будет сказано в дальнейшем (разд. IV).

Некоторые безазотистые токсины растений примечательны также тем, что они ответственны за фотосенсибилизацию у сельскохозяйственных животных. В частности, хинон гиперидин (рис. 3.3) растения *Hypericum perforatum* является фотосенсибилизирующим веществом, которое при поглощении животным поступает в его периферическую систему кровообращения. В результате на солнце животное становится восприимчивым к световым ожогам и другим повреждениям; при этом могут возникать опасные некрозы кожи с последующим заражением и голоданием. К фотосенсибилизирующим веществам, обнаруженным у растений, относятся фуранокумарины, такие, как псорален, который отвечает за фотосенсибилизацию овец, питающихся молодой порослью *Cymopterus watsonii* (Keeler, 1975). Благодаря своим фотосенсибилизирующим свойствам фуранокумарины токсичны также для большинства насекомых. Например, линейный фуранокумарин листьев пастернака *Pastinaca sativa* — ксантоксин, составляющий 0,1% предоставленного «походным червям» *Spodoptera uridania* корма, на дневном свете вызывает 100%-ную гибель гусениц, тогда как при аналогичном кормлении их в темноте 40% гусениц выживает. Однако некоторые виды насекомых, очевидно, обходят это препятствие следующим образом: прежде чем приступить к поеданию листьев (например, зонтичных растений, богатых такими кумаринами), они скручивают их, и, таким образом, солнечный свет не достигает токсинов (Begenbaum, 1978). В последнее время показано, что молекулы полиацетиленов и тиофенов также участвуют в процессе фотосенсибилизации и тем самым оказывают токсическое действие на животных (Towers, 1980).

Следующая группа растительных токсинов — афлатоксины — исключительна в том смысле, что имеет микробное, а не растительное происхождение. Первые афлатоксины были обнаружены в земляных орехах, которые входили в рацион индюков и

другой домашней птицы и вызывали (казавшееся сначала загадочным) заболевание «Х». Причиной гибели птиц считали заражение земляных орехов грибом *Aspergillus flavus* после сбора урожая. Действительно оказалось, что поселившиеся на земляных орехах грибы продуцируют ряд кислородсодержащих гетероциклических соединений, и именно они приводят к гибели птиц. *A. flavus* производит по крайней мере четыре основных афлатоксина, из которых наиболее распространенным является афлатоксин В₁ (рис 3.3). Причина отравления в данном случае была легко установлена благодаря интенсивной ультрафиолетовой флуоресценции токсинов — продуктов плесневого гриба. Очищенные токсины канцерогенны для высокоорганизованных животных, они вызывают разрушение печени, в результате чего животные гибнут. Летальная доза для утят — 20 мкг, при этом смерть наступает через 24 ч. ЛД₅₀ в мг/(кг веса тела) колеблется от 0,35 для уток и 0,5 для собак до 9,0 для мышей. В то время как крупный рогатый скот и свиньи страдают от афлатоксинов, овцы относительно невосприимчивы к ним.

Вслед за открытием афлатоксинов у инфицированных *A. flavus* земляных орехов был обнаружен ряд других грибов, способных заражать растительные пищевые продукты и выделяющих сходные токсины. В связи с этим для их обозначения в настоящее время принято использовать обобщающий термин «микотоксины» (Moss, 1972). Они представляют значительную угрозу для животных, поскольку заражают пищевые продукты растительного происхождения. Имеют ли эти токсины какое-либо значение в естественных экологических системах, пока еще не ясно; однако тот факт, что высшие растения живут в симбиозе со многими низшими, заставляет предполагать, что поселение в их тканях грибов или бактерий, способных продуцировать смертельные токсины, является одним из возможных способов защиты высших растений от животных.

Все упоминавшиеся до сих пор токсины действуют на высокоорганизованных животных; дополнительные детали действия растительных токсинов на домашний скот приводятся в обзоре Килера и сотр. (Keeler et al., 1978). Кроме того, существуют такие безазотистые токсины, которые синтезируются растениями, по-видимому, исключительно в ответ на нападение насекомых. Наиболее полно изучены две группы инсектицидов растений. Это ротеноны, встречающиеся в корнях бобовых, и пиретрины, выделенные из цветков *Chrysanthemum cinerifolium*. Существуют также менее известные группы веществ, не ядовитых для высших животных, но токсичных для насекомых. Несколько простых флавоноловых гликозидов, а именно рутин, кверцетин и изокверцетин, токсичны для таких насекомых, как *Heliothis*

zea, *H. virescens* и *Pectinophora gossypiella*, (Shaver, 1969). Значение этих веществ для насекомых будет рассматриваться в гл. 5.

3. Судьба токсинов в организме животного

Как отмечалось во введении, пагубные эффекты растительных токсинов тесно связаны с их дальнейшей судьбой *in vivo*. Большинство растительных веществ, по-видимому, подвергается метаболизму в тканях животных. Такой метаболизм является частью процесса детоксикации и представляет собой попытки животного организма удалить потенциально вредные вещества. Метаболиты, преимущественно жирорастворимые, могут образовывать конъюгаты, в результате чего они становятся водорастворимыми и нетоксичными. В организме животного либо уже имеется достаточно высокоразвитая система детоксикации, либо она индуцируется повышенным содержанием токсина в рационе. В конечном итоге токсин выводится из организма в безвредной конъюгированной форме с мочой и фекалиями. Токсичность растительного вещества может отражать просто нарушение какой-либо стадии процесса детоксикации данного органического соединения.

Для оценки экологического значения растительных токсинов необходимо иметь некоторое представление о процессах детоксикации у животного. В этом отношении наиболее полно исследован метаболизм лекарственных веществ и пестицидов. Были исследованы как природные токсины, так и чужеродные вещества (синтетические лекарства, инсектициды и т. д.). Все органические соединения, судьба которых изучается *in vivo*, принято называть ксенобиотиками. Общие представления о биотрансформации ксенобиотиков даны в работе Милборн (Millburn, 1978). Кроме того, имеются также подробные обзоры, посвященные процессам детоксикации у млекопитающих (Scheline, 1978) и у насекомых (Dauterman, Hodgson, 1978). В данном разделе эти процессы описываются в общих чертах, соответствующие же примеры будут приведены в последующих разделах этой главы и в последующих главах.

По аналогии с процессом детоксикации у растений (с. 39) основной задачей при детоксикации в тканях животных является солюбилизация липофильного соединения с последующим выведением его из организма в водорастворимой форме (рис. 3.4). Для осуществления этого процесса ткани животных располагают набором ферментов (ферменты фазы I), превращающих исходный токсин в метаболит, способный образовать конъюгаты с сахаром или анионом сульфата. Наиболее важными фермен-

тами фазы I являются монооксигеназы, которые локализованы в микросомах печени и в качестве переносчика электронов используют цитохром Р-450. Ферменты, катализирующие разнообразные окислительные процессы, часто обозначают как оксидазы со смешанной функцией (ОСФ). В случае ароматических веществ ОСФ катализируют введение в структуру молекулы фенольной гидроксильной группы. Так, бензол, попадая в организм животного, окисляется до фенола, который затем выводится в виде водорастворимого О-глюкуронида. Любое алифатическое соединение, присутствующее в рационе животного,

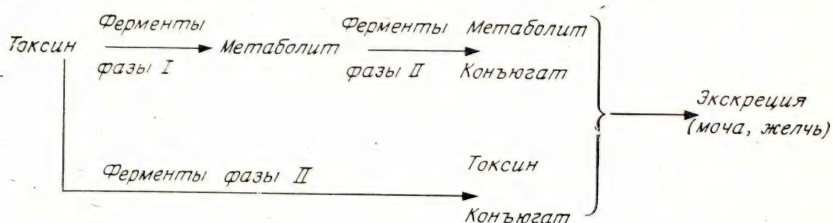


Рис. 3.4. Схема процессов детоксикации у животных.

чувствительно к окислению, в результате которого образуется соответствующий спирт. На примере растительных насекомых показана быстрая индукция ОСФ при искусственном введении в их рацион различных вторичных веществ типа α-пинена и синигрина (Brattstein et al., 1977). ОСФ относятся к наиболее полно изученным ферментам фазы I, но наряду с окислением могут иметь место и такие реакции, как восстановление и (или) гидролиз (разд. V.2).

На второй стадии детоксикации происходит конъюгация или с непосредственно введенным соединением, если в его структуре имеется соответствующее место для конъюгации, или с метаболитом реакции, катализируемой ферментами фазы I (рис. 3.4). Ферменты фазы II — это обычно трансферазы, для которых требуется энергия в форме активированных нуклеотидов. У млекопитающих и других позвоночных чаще всего образуются глюкурониды или простые эфиры сульфата, вместе с тем отмечается также конъюгация с аминокислотами, преимущественно с глицином и орнитином. Для насекомых и других беспозвоночных характерно образование глюкозидов при участии глюкозилтрансферазы и UDP-глюкозы; обнаружены также конъюгаты с сульфатом и фосфатом (Dauterman, Hodgson, 1978).

Конечная стадия процесса детоксикации — это выведение токсина с мочой или желчью, причем то, какой из этих путей экскреции является главным, обусловлено размером молекулы

экскретируемого вещества. Соединения с двумя и более ароматическими или насыщенными кольцами, как правило, обнаруживаются в желчи, и, прежде чем выйти с фекалиями, они проходят через печень. Кишечная микрофлора также воздействует на их метаболизм. Например, флавоноиды, в том числе изофлавоны, разрушаются главным образом при участии кишечных бактерий и выводятся в виде небольших ароматических фрагментов. Так, обычный растительный флавонол кверцитин превращается в 3-гидроксифенилуксусную кислоту. Этот этап метаболизма приобретает решающее значение в случае эстрогенных эффектов изофлавоноидов в организме сельскохозяйственных животных (гл. 4, разд. II). В печени млекопитающих могут накапливаться также пирролизидиновые алкалоиды (разд. V.2), и это может привести к их гибели. Накопление естественных продуктов в организме растительноядных насекомых — довольно обычное явление (Duffey, 1980). При этом могут накапливаться как безвредные вещества, в частности флавоны и каротиноиды, обнаруженные у бабочек, так и растительные токсины. В последнем случае такое накопление имеет значение в естественном отборе, особенно если для защиты от животных в организме насекомого сохраняется или накапливается ядовитый алкалоид (разд. IV).

Наконец, обсуждая процессы детоксикации растительных токсинов в организме животных, необходимо отметить, что для них характерна высокая внутривидовая изменчивость. Различные превращения этих веществ представляют собой интересную область сравнительной биохимии животных. Для иллюстрации можно привести пример превращения бензойной кислоты. Из организма млекопитающих, земноводных, рыб и насекомых она выводится в виде конъюгата с глицином, из организма птиц (*Galliformes* и *Anseriformes*) и пресмыкающихся — в виде конъюгата с орнитином, а паукообразные и многоножки выводят ее в виде конъюгата с аргинином (Millburn, 1978). Процесс детоксикации может изменяться также на уровне популяции в пределах данного вида. Известным примером такой изменчивости среди людей служит явление, называемое бетурией, сущность которого состоит в том, что 14% взрослого населения Британских островов не усваивает красный бетацианиновый пигмент корней свеклы — бетанин, который выводится с мочой в неизменном виде (Watson, 1964). Бетанин в отличие от флавоноидных пигментов — антоцианинов, присутствующих во многих растениях, является алкалоидом. В связи с этим представляет интерес вопрос о том, обладают ли люди, страдающие от бетурии, повышенной чувствительностью к определенным типам отравления растительными алкалоидами по сравнению с остальной частью населения.

III. Цианогенные гликозиды, клевер и улитки

1. Распространение цианогенных гликозидов среди растений

Одним из наиболее увлекательных примеров растительных токсинов, влияющих на отношения между растениями и животными, является пример цианогенных гликозидов, вариабельность их распространения внутри популяций клевера и лядвенца рогатого и дифференциальное поедание этих растений слизнями и улитками. Интересным результатом, полученным в этой области, мы обязаны Джонсу, который изложил их в двух основных обзорах (Jones, 1972, 1974). Здесь будет дано лишь общее представление об этой работе, с ее деталями читатель может ознакомиться в вышеупомянутых обзорах.

Цианогенез — это способность растений синтезировать соединения (цианогенные гликозиды), которые при гидролизе выделяют синильную кислоту или цианистый водород HCN . Одним из классических источников HCN являются семена горького миндаля *Prunus amygdalus*, содержащие гликозид амигдалин. Характерный запах HCN , который не каждый способен уловить, — это запах «горького миндаля». Токсичность HCN такова, что ежегодно регистрируются многочисленные случаи отравления домашнего скота и редкие смертельные случаи среди людей. HCN токсичен для широкого спектра организмов благодаря тому, что он является ингибитором цитохромов в системе транспорта электронов.

В связи с тем что HCN легко определяется с помощью хроматографии на пропитанной пикриновой кислотой бумаге (в присутствии газа ее окраска переходит из желтой в красную или коричневую), цианогенез у растений исследован широко и подробно. Кроме клевера и лядвенца цианогены обнаружены по крайней мере у 800 видов растений, представляющих 70—80 семейств. Вещества, из которых выделяется HCN , менее изучены; полностью охарактеризовано всего около 30 соединений. За исключением нескольких, обнаруженных у представителей сем. *Sapindaceae* цианогенов (Siegler, 1975), в структуре которых имеется липидная часть, все известные цианогены имеют одинаковую структуру, представленную на рис. 3.5.

Происходящее при участии ферментов выделение HCN внутри растения строго контролируется; все растения, в которых образуется гликозид, содержат специфические гликозидазы, осуществляющие его гидролиз. Эти гликозидазы отличаются по субстратной специфичности от обычной β -гликозидазы и называются в соответствии с их субстратом; например, линамараза происходит от линамарина и т. д. В результате гидролиза образуется сахар (обычно глюкоза) и промежуточный продукт

цианогидрин, который затем спонтанно разлагается с образованием кетона или альдегида и HCN (рис. 3.5).

Вероятно, линамарин (диметилзамещенный) и лотаустралин (метил, этилзамещенный) — гликозиды клевера и лядвенца, —

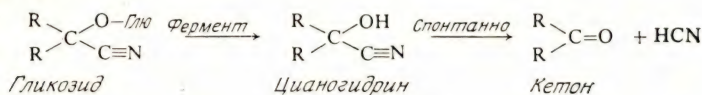


Рис. 3.5. Путь образования HCN из цианогенных гликозидов.

наиболее распространенные в природе цианогены. Они встречаются также в других кормовых бобовых растениях, у льна (*Linum*), и у некоторых представителей сем. *Euphorbiaceae* и *Com-*

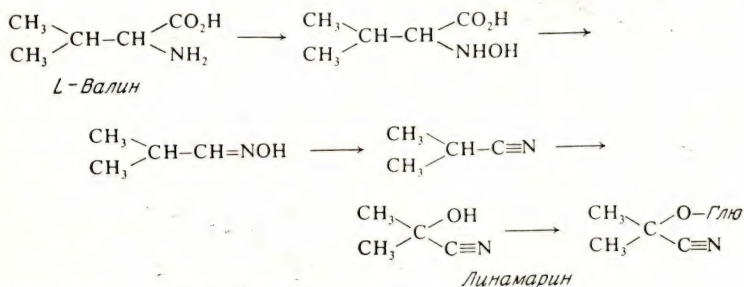


Рис. 3.6. Путь биосинтеза линамарина из валина.

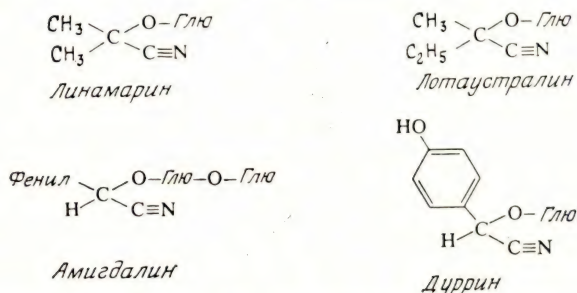


Рис. 3.7. Структура основных цианогенных гликозидов.

positae. Кроме того, известны цианогенные гликозиды с ароматическими радикалами, в частности, амигдалин, присутствующий в семенах горького миндаля в количестве до 1,8%, и дуррин, встречающийся у злака *Sorghum vulgare*.

В заключение необходимо подчеркнуть биосинтетическое происхождение цианогенных гликозидов из белковых аминокис-

лот. Трудно себе представить, что растения прямо утилизируют таким способом значительное количество необходимых аминокислот без пользы для себя. Прежние представления о том, что цианогены являются лишними продуктами первичного метаболизма, теперь кажутся особенно несостоятельными в случае веществ, непосредственно образованных из белковых аминокислот и содержащих азот этих аминокислот.

Синтез линамарина начинается с аминокислоты валина и включает пять стадий, схематично изображенных на рис. 3.6. Лотаустралин сходным образом образуется из изолейцина, а ароматические цианогенные гликозиды происходят из фенилаланина и тирозина (рис. 3.7).

2. Полиморфизм цианогенеза

Для изучения экологической роли цианогенеза Джонс (Jones, 1972) отобрал клевер *Trifolium repens* и лядвенец рогатый (*Lotus corniculatus*) — два типичных пастбищных растения умеренных широт. Выбор этих растений был не случаен; огромное преимущество их в том, что цианогенез генетически варьирует внутри популяций обоих видов. Здесь есть возможность сравнивать цианогенные и нецианогенные растения, что позволяет лучше выявить функцию цианогенеза.

Вариабельность цианогенеза (или химический полиморфизм) у клевера была давно обнаружена генетиками. Опыты по скрещиванию цианогенных и нецианогенных форм показали, что за полиморфизм цианогенеза отвечают два гена: G и E. Ген G контролирует синтез цианогенного гликозида (например, линамарина), а ген E — синтез фермента (например, линамаразы), необходимого для разрушения гликозида с образованием HCN. Естественные популяции делятся на четыре генотипа (GE, Ge, gE, ge), которые соответствующими химическими тестами могут быть идентифицированы фенотипически.

Свежие листья помещают в пробирку, быстро измельчают стеклянной палочкой в присутствии капли хлороформа и пробирку затыкают пробкой, с которой свисает кусочек смоченной пикриновой кислотой фильтровальной бумаги. Окрашивание бумаги (в красно-коричневый цвет) в течение 1 ч означает наличие цианогенеза и доминантный тип GE. Окрашивание через 24 ч указывает на генотип Ge, поскольку в течение этого времени некоторое количество HCN высвобождается неферментативным путем. Этот процесс можно ускорить, добавив немного линамаразы через 1 ч после начала опыта.

Если через 24 ч окраска отсутствует, то для листа характерен генотип gE или ge. Чтобы окончательно установить генотип, в пробирку добавляют небольшое количество линамарина. Те-

перь изменение цвета соответствует генотипу gE; образцы, которые не окрасятся и в этом случае, можно отнести к генотипу ge, поскольку в них отсутствует и гликозид, и фермент. Цианогенным оказывается только доминантный по обоим генам тип GE; у трех других типов образования HCN не происходит.

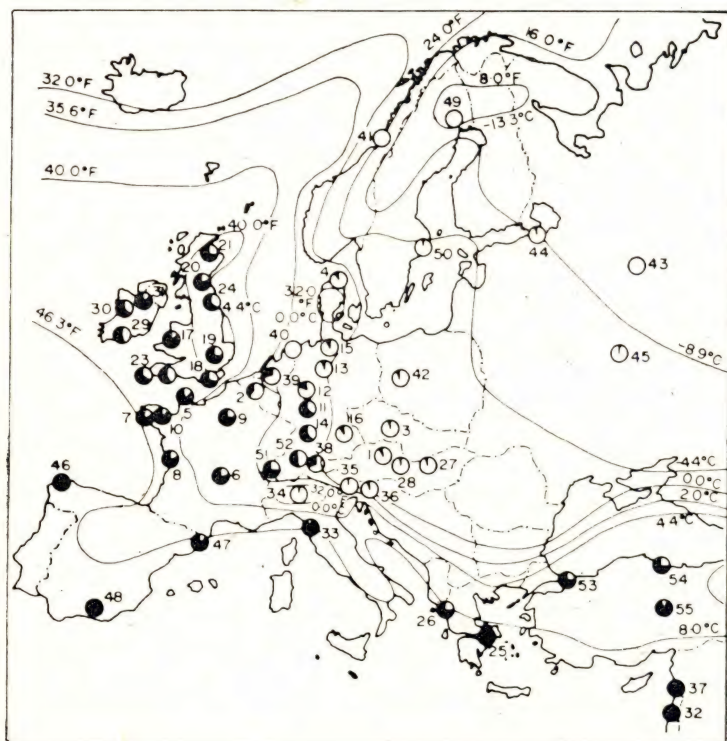


Рис. 3.8. Корреляция между частотой встречаемости цианогенеза в популяциях клевера и январской изотермой в Европе (Jones, 1972).

Тот факт, что популяцию клевера можно так легко охарактеризовать по данному признаку, побудил Дэдея (Daday, 1954) исследовать частоту встречаемости цианогенеза среди различных популяций клевера. Вскоре он обнаружил, что европейские популяции растений существенно различаются по этому признаку. Оказалось, что единственным фактором, связанным с частотой цианогенеза в любой данной популяции, является средняя январская температура. Автор наблюдал достаточно высокую корреляцию между частотой встречаемости цианогенеза в данной популяции клевера и зимней изотермой в этом географическом рай-

оне. Так, в британских популяциях этого растения с январской изотермой выше 5°C частота цианогенеза составляет 70—95%, в то же время в центральной России, где зимняя температура довольно низка, цианогенез в популяциях клевера полностью отсутствует. Среднеевропейские популяции занимают промежуточное положение с частотой встречаемости цианогенеза 25—50% (рис. 3.8).

Своеобразную корреляцию между двумя такими, очевидно, несвязанными явлениями трудно было объяснить до тех пор, пока Джонс (Jones, 1966) убедительно не показал, что слизни и улитки предпочитают кормиться нецианогенными формами лядвенца (*L. corniculatus*). Принимая во внимание этот факт, теперь можно интерпретировать данные Дэдея.

Высокая частота цианогенеза в британских популяциях связана, по-видимому, с тем, что вследствие высокой зимней изотермы на Британских островах растительноядные, подобные слизням и улиткам, активны круглый год. Они поедают молодые весенние всходы клевера и лядвенца. Таким образом, цианогенез в данном случае представляет собой способ защиты растений от истребления моллюсками. Редкая встречаемость цианогенеза или его полное отсутствие в русских популяциях этих растений объясняется тем, что холодной зимой многие растительноядные впадают в спячку и активизируются только поздней весной, когда всходы достаточно разрастаются и не нуждаются в защите.

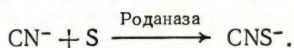
Альтернативным объяснением отсутствия цианогенеза в восточноевропейских популяциях является снижение потребности растений в цианогенезе при низких температурах. В этих условиях система хранения цианогена и гидролитического фермента теряет стабильность, под влиянием холода выделяется HCN и цианоген становится аутоксинам (Brighton, Horne, 1977). Однако действие низких температур такие растения могли бы весьма просто преодолеть благодаря их фенотипической изменчивости, т. е. утрачивая способность к цианогенезу в неблагоприятное время года. По всей вероятности, это имеет место у *Lotus corniculatus*, поскольку среди естественных популяций этого растения встречаются стабильные и нестабильные по цианогенезу фенотипы (Jones et al., 1978).

Доказательства в пользу защитной роли цианогенеза от истребления растений моллюсками были получены как в полевых, так и в лабораторных экспериментах. На протяжении 16 лет Джонс с группой сотрудников (Jones et al., 1978) проводил исследования приморской популяции *L. corniculatus*, результаты которых подтвердили представление о том, что поддержание высокого уровня цианогенеза обеспечивает растениям защиту от обгладывания моллюсками. Лабораторные исследования также

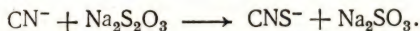
показали, что моллюски дифференцированно питаются как растениями *Lotus*, так и *Trifolium*. Из 13 исследованных видов слизней и улиток 7 оказали предпочтение цианогенным формам этих растений, а 6 других видов не проявили избирательности. Отсюда следует, что некоторые виды моллюсков толерантны к цианогенезу и развили устойчивость к нему благодаря процессу детоксикации, хорошо изученному в настоящее время (см. ниже разд. 3). В экологическом плане цианогенез не обеспечивает растениям полной защиты от нападения, поскольку токсин отпугивает 50% растительоядных видов. Однако такой частичной защиты вполне достаточно, чтобы оправдать затрату предшественника аминокислоты на синтез цианогенного гликозида. Тот факт, что цианогенный признак не закреплен в растительной популяции, подтверждает частичную несостоятельность цианогена в качестве репеллента, а также его высокую метаболическую ценность с точки зрения потребности его в азоте.

3. О некоторых других аспектах защитной функции цианогенов

Пример кормящихся клевером или люцерной улиток и слизней служит иллюстрацией адаптации некоторых видов моллюсков к цианиду. Многочисленными исследованиями показано, что сельскохозяйственные животные также приспосабливаются к HCN. Так, способность к детоксикации цианидов выявлена у овец и крупного рогатого скота. Процесс детоксикации осуществляется при участии фермента роданазы, который катализирует превращение цианида в тиоцианат:



Источником серы является β -меркаптопировиноградная кислота $\text{HSCH}_2\text{COCO}_2\text{H}$, которая в свою очередь превращается в пируват. Аналогичная реакция лежит в основе клинического лечения человека при отравлении цианидом; в этом случае в качестве противоядия в организм внутривенно вводят тиосульфат натрия:



Адаптацию овец к цианогенному клеверу удалось показать благодаря опытам по систематическому введению в их рацион небольших доз токсина. Неадаптированные овцы погибали при дозе 2,4 мг/(кг веса тела), животные с приобретенной устойчивостью выживали даже при дозе 15—50 мг HCN/(кг веса тела). В ответ на слабое отравление HCN овцы отказывались от питания клевером до полного выведения токсина из организма.

Таким образом, причиной гибели млекопитающих является однократное получение ими высокой дозы токсина. Такой опас-

ности подвергается, например, крупный рогатый скот в бразильских прериях, который из-за недостатка травы вынужден питаться молодыми побегами, образующимися на пеньках цианогенного дерева *Holocalyx glaziovii* из семейства бобовых, и в результате погибает от отравления HCN. Подобные примеры со всей очевидностью демонстрируют защитную функцию цианида для растений (da Silva, 1940).

У людей также возможны случаи отравления HCN. Например, корни маниока — основного продукта питания жителей Западной Африки — содержат значительные количества цианогенного гликозида даже после их измельчения и превращения в муку. Подсчитано, что люди, питающиеся маниоком, ежедневно получают 35 мг HCN, т. е. половину летальной дозы. Адаптация в данном случае, очевидно, осуществляется благодаря роданазе. При этом, однако, может накапливаться тиоцианат, сам по себе не токсичный, но обладающий хорошо известными свойствами вызывать образование зоба. Поэтому продолжительное питание маниоком может привести к преждевременной смерти (Siegler, 1975).

Наряду с клевером и *Lotus* экологическая роль цианогенных гликозидов была исследована у других растений, и можно сказать с уверенностью, что цианогенез обеспечивает растениям частичную, если не полную, защиту от нападения многих животных. Другим растением, полиморфным по цианогенному признаку, является орляк обыкновенный (*Pteridium aquilinum*) — очень мощный сорняк. Показано, что овцы и лани, обитающие в Ричмондском парке Лондона, предпочитают питаться нецианогенной формой этого растения (Cooper-Driver, Swain, 1976). Имеются также сведения о том, что пустынные грызуны избегают потреблять семена растения хохоба (*Simmondsia chinensis*), поскольку в них содержатся цианогликозиды (Sherbrooke, 1976).

Хотя цианогенные растения не отпугивают большинство видов насекомых, однако на определенных стадиях развития эти растения могут защищаться от уничтожения насекомыми. Так, саранча *Locusta migratoria*, кормящаяся растением *Sorghum*, не ест молодые горькие листья, но в большом количестве истребляет старые. Причина этого, по-видимому, заключается в том, что в молодых листьях HCN выделяется быстро, а в старых намного медленнее. При определении эффектов дуррина — гликозида *Sorghum* (рис. 3.6), а также продуктов его гидролиза — HCN и *n*-гидроксibenзальдегида — четко показано, что HCN действительно отпугивает насекомых; для спасения от саранчи оказалась достаточной концентрация HCN 0,01 М (Woodhead, Bernays, 1977).

Наконец, следует отметить некоторые косвенные данные в

пользу отпугивающего значения цианогенеза у *Acacia*. В этом случае цианогенез заменяет функцию, обычно выполняемую колониями муравьев. Некоторые из центральноамериканских видов этих больших австралийских акаций имеют тесную взаимосвязь с муравьями рода *Pseudomyrmex*. Растения предоставляют муравьям приют и корм (из нектарников), а муравьи обеспечивают деревьям защиту от растительноядных. Потревоженные муравьи активно нападают на любого приближающегося врага. Такие виды *Acacia* не нуждаются в химической защите, и химические анализы действительно указывают на ее отсутствие.

В тех же районах земного шара обнаружены безмуравьиные виды *Acacia*, у которых химическая защита осуществляется с помощью цианогенного гликозида. Кроме того, у этих растений имеется, по-видимому, токсин второго типа, который действует синергически с HCN, поскольку замечено, что «походные черви», относительно устойчивые к HCN, в результате питания листьями этого растения быстро погибают (Rehr et al., 1973, b).

Экологическое значение муравьев для *Acacia* хорошо иллюстрируется тем фактом, что если колонии муравьев удалить с молодых деревьев *Acacia*, то они редко выживают в течение 6—9 последующих месяцев (Janzen, 1975). Поскольку подобный эксперимент невозможно провести с цианогенными видами *Acacia*, остается признать, что цианогенез жизненно необходим для выживания безмуравьиных видов *Acacia*.

Наконец, замечено, что защита путем образования HCN не ограничивается лишь растительным миром. Именно этот защитный прием используют двупарноногие для отражения нападения муравьев. Некоторые предостерегающе окрашенные в красный цвет виды бабочек также образуют HCN на всех стадиях жизненного цикла, чтобы защитить себя от хищников.

IV. Сердечные гликозиды, ваточник, данаиды и голубые сойки

Взаимоотношения между растениями ваточника, бабочками данаидами и голубыми сойками могут служить классическим примером коэволюции растений и животных, где вторичные растительные вещества играют ключевую роль. Это интересный случай извлечения насекомыми выгоды из растительных токсинов и использование их для собственной защиты против хищников. Такие насекомые имеют предостерегающую окраску.

В табл. 3.3 представлены различные организмы — растения, насекомые и птицы, вовлеченные в эти отношения. Последовательность событий, связывающих эти организмы, установлена ведущими исследователями в данной области, среди которых можно назвать Броуэра (Brower, 1969), Роске и сотр. (Roeske

Таблица 3.3. Участники системы ваточник — данаида — голубая сойка

Растения	Насекомые	Птицы
<i>Asclepias curassavica</i> (ваточник) и другие виды <i>Asclepias</i> (Asclepiadaceae) <i>Nerium oleander</i> (Апосенасеае)	<i>Danaus plexippus</i> и 4 других вида данаид Другие небольшие насекомые	<i>Cyanocitta cristata bromia</i> (голубая сойка)

et al., 1976), Ротшильд (Rotschild, 1972) и Рейхштайна и сотр. (Reichstein et al., 1968). Схематически ее можно представить следующим образом:

1. В клетках ваточника синтезируется несколько сердечных гликозидов в качестве пассивной защиты против истребления насекомыми. Эти вещества горьки на вкус и токсичны для высших животных.

2. Гусеница данаиды адаптируется к этим токсинам. Они накапливаются во время кормления гусеницы и затем надежно хранятся в теле насекомого. Ваточник становится преимущественной пищей гусеницы, так как у нее отсутствуют конкуренты.

3. Взрослая бабочка покидает хозяйское растение с запасенными защитными сердечными гликозидами.

4. Голубая сойка пробует съесть бабочку. Горькие на вкус сердечные гликозиды вызывают у нее рвоту.

5. От второй данаиды голубая сойка отворачивается с отвращением, поскольку она научилась связывать яркую окраску бабочки с горьким вкусом сердечного гликозида. Теперь голубая сойка избегает кормиться этими бабочками или какими-либо иными с подобной предостерегающей окраской.

В действительности ситуация более сложная, чем здесь представлено. Например, тот факт, что голубая сойка учится связывать предостерегающую окраску с токсичными веществами, означает, что окраска сама по себе может обеспечивать насекомому некоторую защиту. Так, Броуэр подсчитал, что если 50% какой-либо популяции бабочек содержит токсин, то этого достаточно, чтобы обеспечить защиту от голубых соек всей популяции насекомого. Это, по-видимому, надежно обеспечивает такую защиту, поскольку в данном случае учитывается вариабельность количества и качества синтезируемых в растениях-хозяевах токсинов и, таким образом, концентрация гликозида у насекомого может изменяться в зависимости от времени года и от вида растения-хозяина. Кроме того, не все сердечные гликозиды неприятны на вкус, так что иногда насекомые могут питаться *Asclepias*, не накапливая при этом вызывающих рвоту веществ.

Синтезируемые растениями-хозяевами сердечные гликозиды включают в себя различные структуры, например калотропин — один из основных гликозидов *Asclepias curassavica* — и олеандрин из олеандра *Nerium oleander* (рис. 3.9). Все растительные токсины поглощаются и поступают в организм насекомого. Так, в тканях данаид, выращенных на ваточнике, идентифицировано

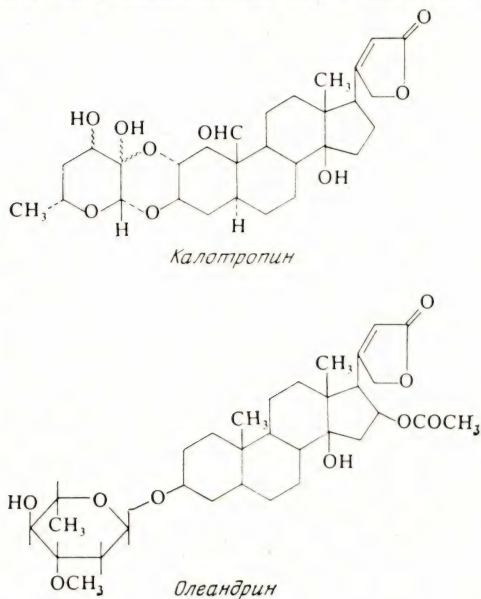


Рис. 3.9. Структура сердечных гликозидов.

не менее 10 гликозидов, в том числе и калотропин. У клопа *Scopeloglossus nerii*, выращенного на олеандре, обнаружено 11 гликозидов. Броуэр подсчитал, что количества сердечного гликозида, запасенного в одном самце бабочки, достаточно, чтобы вызвать рвоту у пяти голубых соек! Этот результат был получен с помощью особого метода, используемого для определения пищевого поведения голубой сойки.

Кроме данаид сердечными гликозидами ваточника в качестве защиты пользуются также и другие насекомые, а именно 4 вида апосематических бабочек, несколько клопов-слепняков *Ligaeid*, саранча и жуки *Purgomorphid*, а также один вид тли. Наконец, некоторые бабочки имитируют окраску данаиды и, хотя они не питаются *Asclepias* и не накапливают токсины, все же обеспечивают себе защиту подобным способом.

Возникает вопрос, почему растения все же продолжают син-

тезировать токсины, если основную выгоду из них извлекают насекомые. Ответ прост — образование токсинов продолжается, чтобы обеспечить растению защиту не только от большинства насекомых, но и от травоядных животных; например, крупный рогатый скот будет отказываться от таких растений. Гусеницы, питающиеся на растении, могут накапливать репеллентный запах такого растения и таким образом усиливать защитные эффекты против хищников. Кроме того, присутствие этих насекомых на растении может действовать как приманка для опылителей.

У. Пирролизидиновые алкалоиды, крестовник, моль и бабочки

1. Пирролизидиновые алкалоиды у моли

Отношения, аналогичные тем, что связывают ваточник и бабочек в полутропических областях Северной и Центральной Америки, обнаружены и в умеренном климате, а именно в окрестностях Оксфордского университета в Англии. В данном случае растения представлены двумя видами сорняка крестовника *Senecio vulgaris* и *S. jacobaea* сем. Compositae. Эти растения в качестве защиты от растительноядных используют набор алкалоидов пирролизидинового типа. Многие случаи отравления крупного рогатого скота приписывают алкалоидам *Senecio* (Keeler, 1975). Тем не менее, гусеницы медведицы-кайи *Arctia caja* и мотылька *Tyria jacobaeae* безнаказанно питаются этими сорняками и проводят на них всю свою жизнь.

Анализ гусениц и взрослых насекомых показал, что все шесть пирролизидиновых алкалоидов крестовника накапливаются и сохраняются этими насекомыми. Количественное соотношение алкалоидов у растения и насекомого варьирует; установлена способность насекомых преобразовывать *in vivo* один алкалоид растения-хозяина в другой. Самой яркой демонстрацией нетоксичности алкалоидов для насекомых является присутствие их в яйцах насекомых. Защита обоих видов моли от птиц включает также предохраняющую окраску, причем как гусеницы, так и взрослые насекомые ярко окрашены и украшены узором.

Взаимоотношения между *Senecio* и молью осложняются колебаниями в содержании алкалоидов у растений-хозяев в зависимости от времени года и географического положения. Медведица-кайя относительно многоядна, она питается также наперстянкой *Digitalis purpurea* и обладает способностью запасать ее сердечные гликозиды. Интересно, что токсины обоих классов обнаружены у одного и того же насекомого (Rothschild et al., 1979). Вероятно, гусеница вынуждена модифицировать свой спо-

соб питания, чтобы обеспечить себе достаточное количество того или иного токсина.

Хотя в настоящее время исследованы всего лишь 2 типа отношений: сердечные гликозиды — данаиды и алкалоиды *Senecio* — моль, очевидно, такие отношения общеприняты в природе, особенно в случае апосематических насекомых. Ротшильд (Rothschild, 1973) приводит список, насчитывающий свыше 40 видов насекомых, способных накапливать и хранить растительные токсины (23 Lepidoptera, 1 Neuroptera, 7 Hemiptera, 5 Coleoptera, 1 Diptera, 6 Orthoptera). При определении токсинов для 35 видов апосематических насекомых были получены отрицательные результаты. Наряду с алкалоидами и сердечными гликозидами у некоторых насекомых встречаются и другие токсины: горчичные масла (у *Pieris brassicae*, кормящейся капустой) и хиноны (у *Chrysolina brunsvicensis*, кормящейся зверобоем *Hypericum*).

2. Пирролизидиновые алкалоиды у бабочек

Способность насекомых кормиться растениями, содержащими пирролизидиновые алкалоиды, и запастись их заслуживает особого внимания в связи с высокой токсичностью этих веществ для млекопитающих. По последним данным (Mattocks, 1972), токсичность пирролизидинов определяется не их собственной структурой, а одним из основных метаболитов *in vivo*, в который они превращаются. Весьма вероятно, что у млекопитающих при детоксикации молекулы пирролизидина путем дегидрирования на каком-то этапе образуется еще более ядовитый продукт.

Путь метаболизма пирролизидина у млекопитающих (рис. 3.10) включает гидролиз сложноэфирных групп алкалоида с образованием главного исходного соединения — ретронецина, который затем в результате дегидрирования превращается в опасный токсин — пиррол 1. Благодаря наличию группы CH_2OH пиррол 1 может легко вступать в контакт с основными макромолекулами клеток печени. Он, например, может действовать как бифункциональный алкилирующий агент на молекулы, подобные ДНК. Некоторое количество пиррола 1 выводится из организма с мочой в виде конъюгата, однако большая его часть связывается с печенью или же циркулирует в крови, достигая при этом легких, что может привести к гибели.

Некоторые насекомые способны хранить алкалоиды *Senecio* без каких-либо модификаций; это можно видеть на примере двух видов моли, кормящейся крестовником на лугах графства Оксфорд (см. выше). Другие насекомые, например данаиды, кормящиеся *Asclepias*, способны метаболизировать пирролизидиновые алкалоиды и не погибают при этом.

Опыты, проведенные с данаидами, показали, что им требу-

ются другие вторичные соединения, которые отсутствуют у ваточника (Edgar, Culvenor, 1974; Edgar et al., 1974). Это пирролизидиновые алкалоиды, необходимые для образования возбуждающих веществ, которые самец бабочки запасает в своих

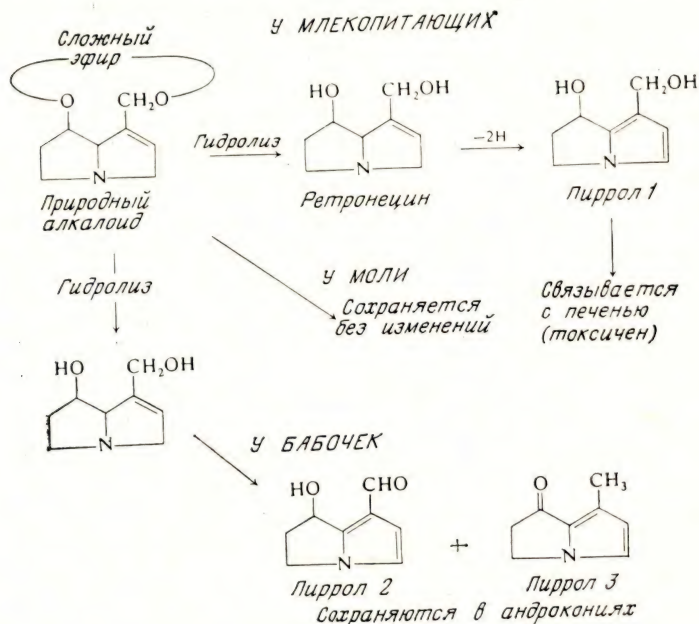


Рис. 3.10. Судьба пирролизидиновых алкалоидов в организме млекопитающих и насекомых.

андрокониях и использует в брачной церемонии для привлечения самки. Когда самец парит над самкой, он разбрызгивает пахучие феромоны на усики самки в виде «любовной пыли» и тем самым подготавливает ее к спариванию. Два из половых веществ идентифицированы как пирролы 2 и 3 (рис. 3.10), явно отличающиеся по своему уровню окисленности от пиррола 1, опасного токсина млекопитающих. Пирролы 2 и 3, очевидно, образуются из алкалоидов *Senecio*. В андрокониях насекомых, например, обнаружен один из неизмененных алкалоидов *Senecio*.

Чтобы удовлетворить потребности в питании, самки данаид посещают не только растения *Senecio*, но и бурачник. Растения сем. *Boraginaceae* являются одним из немногих природных источников пирролизидиновых алкалоидов, характерных для *Senecio*. Взрослые насекомые садятся на увядающие листья и с помощью своих хоботков высасывают из них содержащую алкалоид пасоку. Источником алкалоидов могут служить также и

другие растительные секреты, например из стручков бобовых (как у *Crotalaria*), или даже секреты других насекомых. Данаиды могут вступать в случайный симбиоз с определенными видами саранчи, которые выделяют сок листьев, когда питаются растениями *Heliotropium*. Такое уникальное поведение данаид было подтверждено тщательными лабораторными и полевыми исследованиями (Bernays et al., 1977).

Примечательной способностью данаид является то, что у них нет возможности получать вещества для брачной демонстрации

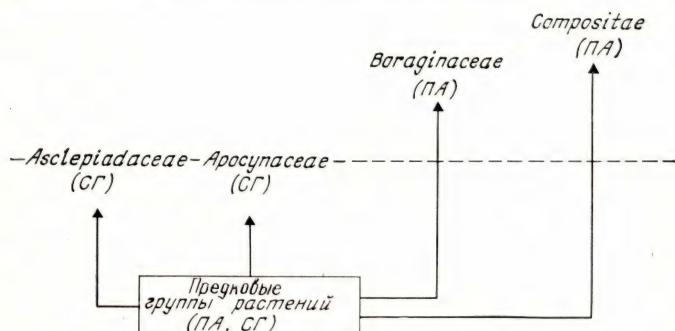


Рис. 3.11. Гипотетическая схема эволюции растительных семейств, содержащих токсины. СГ—сердечные гликозиды; ПА—пирролизидиновые алкалоиды.

на стадии гусеницы. У взрослых бабочек крайне редко возникают какие-либо иные потребности, кроме нектара. Это связано с тем, что данаиды нуждаются в двух классах растительных веществ — сердечных гликозидах (для защиты от птиц) и пирролизидиновых алкалоидах (для брачной демонстрации). Такое необычное поведение данаид в настоящее время можно просто объяснить тем, что на ранних этапах эволюции данаиды питались на стадии гусеницы растением, содержащим как сердечный гликозид, так и алкалоид.

Возвращаясь к истокам эволюции, можно представить себе схему (рис. 3.11), согласно которой некий предок современного сем. Аросупасеае содержал токсины обоих типов. Последующее эволюционное давление вынудило растение сделать выбор в производстве того или иного типа токсина, и поэтому в настоящее время токсины дифференциально распределены среди сем. Аросупасеае, Asclepiadaceae (сердечные гликозиды) и Boraginaceae, Compositae (алкалоиды). В соответствии с этой гипотезой можно предположить, что некоторые современные примитивные виды Аросупасеае сохранили способность к синтезу и накоплению токсинов обоих типов. Действительно, поиски такого растения

увенчались успехом — у растения *Parsonsia* обнаружены вторичные вещества обоих типов (Edgar, Culvenor, 1975).

В результате продолжающихся исследований поведения данаид выявлены новые роли сердечных гликозидов и пирролизидиновых алкалоидов в жизни этих насекомых. Пирролизидиновые алкалоиды, например, играют двоякую роль: защитную и служат необходимыми предшественниками феромонов. Это следует из результатов наблюдения за самками, которые в гораздо меньшей степени, чем самцы, собирают богатые алкалоидами эксудаты из увядающих листьев бурачника или *Senecio*. Кроме того, показано, что многие виды данаид, в том числе *D. plexippus* и *D. chrysippus*, сохраняют эти алкалоиды в своих тканях в течение всей жизни (Edgar et al., 1979).

Если пирролизидиновые алкалоиды играют защитную роль, то возникает вопрос о значении накопления сердечных гликозидов у этих бабочек. На этот вопрос можно было бы ответить просто: два типа химической защиты лучше, чем один. Однако в опытах Смита (Smith, 1978) обнаружено более тонкое преимущество сердечных гликозидов. Он показал, что личинки *D. chrysippus*, питавшиеся содержащими карденолиды видами *Asclepias*, оказались менее подвержены эндопаразитизму со стороны двукрылых, чем личинки, питавшиеся не содержащими карденолиды растениями. Поскольку паразиты, по-видимому, играют более важную роль в ограничении популяции данаид, чем уничтожающие их хищники (Edmund, 1976), накопление карденолидов насекомыми может оказаться таким же необходимым фактором, как и приобретение пирролизидиновых алкалоидов.

Значение карденолидов для данаид подтверждается также экспериментами, в которых показано, что они присутствуют в личинках, содержащихся на безлистном искусственном рационе, хотя в корме они отсутствовали. (Rothschild et al., 1978). Возможно, что взрослое насекомое содержит свои собственные карденолиды, химически отличающиеся от растительных карденолидов, полученных на стадии личинки, причем карденолиды взрослого насекомого более токсичны, чем растительные.

Данаиды сами не синтезируют стероиды, являющиеся растительными карденолидами, однако некоторые насекомые обладают этой способностью. Так, известны жуки-листоеды, которые лишены возможности накапливать такие вещества, поскольку у их растений-хозяев (например, у различных видов *Mentha*) сердечные гликозиды отсутствуют. Тем не менее в оборонительных секретах жуков обнаружены большие количества (100—200 мкг/мл) сердечных ксилозидов (Pasteels et al., 1979), которые, будучи токсинами, обладают горьким вкусом. Биосинтез и эффективность защитных веществ насекомых — это две большие са-

мостоятельные темы, и мы подробно рассмотрим их в гл. 7.

О важности наличия у данаид химических токсинов более одного типа свидетельствуют результаты последних работ, в которых показано, что у перезимовавших колоний бабочек, обнаруженных в Центральной Мексике, защитный барьер из карденолидов способны преодолевать два вида птиц (Fink, Brower, 1981).

Птицы, уничтожающие данаид, — это черный трупиял *Icterus abeillei* и черноголовый толстонос *Pheucticus melanocephalus*. Эффективность уничтожения данаид этими птицами отчасти обусловлена их пониженной чувствительностью к рвоте по сравнению с другими птицами, а также тем, что перезимовавшие бабочки содержат меньше токсичных карденолидов, чем нормальные. Действительно, причина уничтожения данаид этими птицами состоит в том, что весной гусеницы, присутствующие в больших количествах, вынуждены кормиться ваточником, содержащим слабодействующие карденолиды. Благодаря изменениям в агротехнике и землепользовании численность таких растений, как *Asclepias siriaca* и *A. speciosa* в естественных местообитаниях данаид увеличилась. Таким образом человек может запускать цепь событий, непроизвольно изменяющих естественный баланс в популяции бабочек в пользу их врагов — птиц.

ЛИТЕРАТУРА

Книги и обзоры

- Bell E. A. (1972). Toxic amino acids in the Leguminosae. In: Harborne J. B. (ed.), *Phytochemical Ecology*, pp. 163—178, Academic Press, London.
- Brower L. (1969). Ecological chemistry, *Scient. Am.*, **220**, 22—29.
- Dauterman W. C., Hodgson E. (1978). Detoxification mechanisms in insects. In: Rockstein M. (ed.), *Biochemistry of Insects*, pp. 541—577, Academic Press, New York.
- Duffey S. S. (1980). Sequestration of plant natural products by insects, *Ann. Rev. Entomol.*, **25**, 447—477.
- Feeny P. (1975). Biochemical coevolution between plants and their insect herbivores. In: Gilbert L. F., Raven P. H. (eds.), *Co-evolution of Animals and Plants*, pp. 3—19, Texas Univ. Press.
- Fowden L. (1970). The non-protein amino acids of plants, *Progress in Phytochemistry*, **2**, 203—266.
- Janzen D. H. (1969). Seed-eaters versus seed size, number, toxicity and dispersal, *Evolution*, **23**, 1—27.
- Janzen D. H. (1975). Ecology of plants in the tropics, *Studies in Biology No. 58*, Edward Arnold, London.
- Jones D. A. (1972). Cyanogenic glycosides and their function. In: Harborne J. B. (ed.), *Phytochemical Ecology*, pp. 103—124, Academic Press, London.
- Jones D. A. (1974). Co-evolution and cyanogenesis. In: Heywood V. H. (ed.), *Taxonomy and Ecology*, pp. 213—242, Academic Press, London.
- Keeler R. F. (1975). Toxins and teratogens of higher plants, *Lloydia*, **38**, 56—86.
- Keeler R. E., van Kampen K. R., James L. F. (eds.) (1978). *Effects of Poisonous Plants on Livestock*, 600 pp., Academic Press, New York.

- Kuc J. (1975). Teratogenic constituents of potatoes, *Recent Adv. Phytochem.*, **9**, 139—150.
- Mattocks A. R. (1971). Toxicity and metabolism of Senecio alkaloids. In: Harborne J. B. (ed.), *Phytochemical Ecology*, pp. 179—200, Academic Press, London.
- Millburn P. (1978). Biotransformation of xenobiotics by animals. In: Harborne J. B. (ed.), *Biochemical aspects of plant and animal coevolution*, pp. 35—76, Academic Press, London.
- Mitchell J. C. (1975). Contact allergy from plants, *Recent Adv. Phytochem.*, **9**, 119—138.
- Moss M. O. (1972). Aflatoxins and related mycotoxins. In: Harborne J. B. (ed.), *Phytochemical Ecology*, pp. 125—144, Academic Press, London.
- Riechstein T., von Euw J., Parsons J. A., Rothschild M. (1968). Heart poisons in the monarch butterfly, *Science N. Y.*, **161**, 861—866.
- Rodriguez E., Towers G. H. N., Mitchell J. C. (1976). Biological activities of sesquiterpene lactones, *Phytochemistry*, **15**, 1573—1580.
- Roeske C. N., Seiber J. N., Brower L. P., Moffitt C. M. (1976). Milkweed cardenolides and their comparative processing by monarch butterflies, *Recent Adv. Phytochem.*, **10**, 93—167.
- Rothschild M. (1972). Some observations on the relationship between plants, toxic insects and birds. In: Harborne J. B. (ed.), *Phytochemical Ecology*, pp. 1—12, Academic Press, London.
- Rothschild M. (1973). Secondary plant substances and warning coloration in insects. In: van Emden H. (ed.), *Insect—Plant Interactions*, pp. 59—83, Oxford Univ. Press.
- Scheline R. R. (1978). *Mammalian metabolism of Plant Xenobiotics*, 502 pp., Academic Press, London.
- Siegler D. S. (1975). Isolation and characterization of naturally occurring cyanogenic compounds, *Phytochemistry*, **14**, 9—30.
- Toms G. C., Western A. (1971). Phytohaemagglutinins. In: Harborne J. B., Boulter D., Turner B. E. (eds.), *Chemotaxonomy of the Leguminosae*, pp. 367—462, Academic Press, London.
- Towers G. H. N. (1980). Photosensitizers from plants and their photodynamic action, *Progr. in Phytochem.*, **6**, 183—202.

Цитируемая литература

- Bell E. A. (1980). *Progr. in Phytochem.*, **7**, 171—196.
- Berenbaum M. (1978). *Science*, **201**, 532—533.
- Bernays E., Edgar J. A., Rothschild M. (1977). *J. Zool. Lond.*, **182**, 85—87.
- Brattstein L. B., Wilkinson C. F., Eisner T. (1977). *Science*, **196**, 1349—1352.
- Brighton F., Horne M. T. (1977). *Nature, Lond.*, **265**, 437—438.
- Burnett W. C., Jones S. B., Mabry T. J., Padolina W. G. (1974). *Biochem. Syst. Ecol.*, **2**, 25—30.
- Cooper-Driver G. A., Swain T. (1976). *Nature, Lond.*, **260**, 604.
- Culvenor C. C. J., Clark M., Edgar J. A., Frahn J. L., Jago M. V., Peterson J. E., Smith L. W. (1980). *Experientia*, **36**, 377—379.
- Daday H. (1954). *Heredity*, **8**, 61—78; 377—384.
- Edgar J. A., Boppre M., Schneider D. (1979). *Experientia*, **35**, 1447—1448.
- Edgar J. A., Culvenor C. C. J. (1974). *Nature (Lond.)*, **248**, 614—616.
- Edgar J. A., Culvenor C. C. J. (1975). *Experientia*, **31**, 393—394.
- Edgar J. A., Culvenor C. C. J., Pliske T. E. (1974). *Nature (Lond.)*, **250**, 646—648.
- Edmunds M. (1976). *Zool. J. Linn. Soc.*, **58**, 129—145.
- Erickson J. M., Feeny P. (1974). *Ecology*, **55**, 103—111.
- Fink L. S., Brower L. P. (1981). *Nature (Lond.)*, **291**, 67—70.

- Janzen D. H., Juster H. B., Liener I. E. (1976). *Science*, **192**, 795—796.
- Jones D. A. (1966). *Can. J. Genet. Cytol.*, **8**, 556—567.
- Jones D. A., Keymer R. J., Ellis W. M. (1978). In: Harborne J. B. (ed.), *Biochemical aspects of Plant and Animal coevolution*, pp. 21—34, Academic Press, London.
- McIndoo N. E. (1945). *US Dept. Agr. Bur. Entom. Plant Quarantine ET661*, 1—286.
- Pasteels J. M., Daloze D., Dorsser W. V., Roba J. (1979). *Comp. Biochem. Physiol.*, **63C**, 117—121.
- Rehr S. S., Bell E. A., Janzen D. H., Feeny P. P. (1973a). *Biochem. Syst. Ecol.*, **1**, 63—67.
- Rehr S. S., Feeny P. D., Janzen D. H. (1973b). *J. Animal Ecol.*, **42**, 405—416.
- Rosenthal G. A., Dahlman D. L., Janzen D. H. (1976). *Science*, **192**, 256—257.
- Rosenthal G. A., Janzen D. H., Dahlman D. L. (1977). *Science*, **196**, 658—660.
- Rothschild M., Marsh N., Gardiner B. (1978). *Nature, Lond.*, **275**, 649—650.
- Rothschild M., Aplin R. T., Cockrum P. A., Edgar J. A., Fairweather P., Lees R. (1979). *Biol. J. Linn. Soc.*, **12**, 305—326.
- Shaver T. N., Lukefahr M. J. (1969). *J. Econ. Entom.*, **62**, 643—646.
- Sherbrooke W. C. (1976). *Ecology*, **57**, 596—602.
- Da Silva R. (1940). *Arg. Inst. Biologico (Sao Paulo)*, **11**, 461—488.
- Smith D. A. S. (1978). *Experientia*, **34**, 844—845.
- Stermitz F. R., Lowry W. T., Norris F. A., Buckeridge F. A., Williams M. C. (1972). *Phytochemistry*, **11**, 1117—1124.
- Watson W. C. (1964). *Biochem. J.*, **90**, 3P.
- Woodhead S., Bernays E. (1977). *Nature, Lond.*, **270**, 235—236.

Глава 4

Гормональные взаимодействия между растениями и животными

I. Введение

Идея о гормональном взаимодействии растений и животных представляется далекой, скорее научно-фантастической, чем научной, если учитывать то, насколько различны их гормональные системы. У животных гормоны обычно вырабатываются специальными эндокринными железами и затем транспортируются к местам их действия через систему кровообращения. Большинство гормонов животных являются по своей химической структуре стероидами или пептидами и легко классифицируются по характеру действия.

Напротив, в растениях способностью синтезировать гормоны обладают многие клетки. Место синтеза меняется по мере развития растения, и гормоны переносятся только на относительно короткие расстояния. По химическому строению гормоны растений очень разнообразны и принадлежат к нескольким структурно различным типам, а именно типу пуриновых оснований (цитокнины), аминокислот (ауксины) или терпеноидов (дормины, гиббереллины). Один из наиболее известных растительных гормонов — газ этилен, который распространяется в растениях по межклетникам.

В этой главе будет показано, что между растениями и животными может происходить гормональное взаимодействие. Оно возможно на разных уровнях и зависит от способности физиологически активных соединений осуществлять взаимодействие между живыми организмами разных типов. В некоторых случаях животное выступает как доминирующий партнер в таком взаимодействии, например когда муравьи-листорезы доставляют ауксин колонии грибов, на которой они кормятся, чтобы поддерживать рост и жизнеспособность грибов. Чаще доминирует растение, когда оно синтезирует гормоны и феромоны животных и таким образом влияет на жизнь и выживаемость животного-партнера.

Тот факт, что в растениях отсутствует свойственная животным эндокринная система, заставил ученых отрицать сообщения 30-х годов о нахождении женских половых гормонов млекопитающих в тканях растений. Однако аналитические эксперименты последних лет не оставляют сомнений, что в растениях при-

существуют как женские, так и мужские половые гормоны человека. Их функция в растениях пока не выяснена, что дает повод для различных предположений, но возможно, что их роль в растении связана с процессами роста, цветения и проявления пола. Такие представления поддерживаются отчасти открытием стероидного гормона — антеридиола, выполняющего роль хемотаксического полового вещества у водного гриба *Achlya bisexualis* (Hendrix, 1970). Альтернативное предположение заключается в том, что половые гормоны синтезируются, чтобы предотвратить поедание растений млекопитающими. Гормональная активность тщательно сбалансирована и определяется тем, что в необходимом количестве, в нужном месте и в нужное время последовательно появляется ряд соединений. Поэтому экзогенный источник пищи, содержащий гормоны и используемый в неподходящее время, например, мог бы оказать серьезное воздействие на процесс размножения. Гипотеза о роли половых гормонов как веществ, отпугивающих животных, подтверждается присутствием в растениях нескольких различных соединений, структурно напоминающих женские гормоны и обладающих эстрогенной активностью. Вопрос об эстрогенах животных и растений будет рассмотрен в разд. II этой главы.

В пользу гипотезы о возможности гормонального взаимодействия между растениями и животными свидетельствуют главным образом энтомологические исследования и обнаружение не одного, а двух классов гормонов насекомых у растений. Эти гормоны встречаются в довольно большом количестве и отличаются разнообразием химической структуры. Об их функции высказываются различные предположения, но вполне возможно, что растение образует их, чтобы влиять на метаморфоз насекомых и, как следствие, на их размножение. Гормоны линьки и ювенильные гормоны в растениях будут рассмотрены в разд. III и V. Один из особенно интересных примеров взаимодействия растений (кактусов) и насекомых (дрозофил) с участием гормона линьки будет обсуждаться в разд. IV.

Еще один тип взаимодействия растений и насекомых связан с выработкой феромонов. Об этом мы уже упоминали в связи с описанием значения запаха цветов в главе об экологии опыления (с. 70). Здесь же мы остановимся на проблеме образования феромонов насекомых из пищи. Феромоны могут синтезироваться насекомыми *de novo*, синтезироваться из веществ, содержащихся в пище, или поступать непосредственно из растений без изменений. Все три возможности реализуются при взаимодействии короед — сосна, которое будет рассмотрено в заключительном разделе этой главы.

II. Эстрогены растений

Сообщения о присутствии женских половых гормонов в семенах финиковой пальмы и гранатового дерева, появившиеся в литературе в 30-х годах (Butenapt, Jacobi, 1933), были встречены со скептицизмом. В то время методы химической идентификации были сравнительно примитивными, что частично делает оправданной критику этих исследований. Однако в последние годы вышеупомянутые и другие объекты изучали с применением более точных аналитических методов (табл. 4.1), и в настоящее время наличие мужских и женских половых гормонов в растениях почти не подвергается сомнению (альтернативный

Таблица 4.1. Половые гормоны человека, обнаруженные в растениях¹

Соединения	Растение	Концентрация, мг/кг
Эстрон	Финиковая пальма <i>Phoenix dactylifera</i> семена пыльца	0,40 3,3
Эстрон	Гранатовое дерево <i>Punica granatum</i> семена	17,0
Эстриол	Ива <i>Salix</i> цветы	0,11
Эстрон	Яблоня <i>Malus pumila</i> семена	0,1
17-β-Эстрадиол	Фасоль <i>Phaseolus vulgaris</i> семена	
Тестостерон	Сосна <i>Pinus sylvestris</i> пыльца	0,08 и 0,59
Андростендион		
Андростантриол	Гаплопанус <i>Haplopappus heterophyllus</i>	—

¹ Ссылки см. (Heftmann, 1975) и (Young et al., 1978).

взгляд см. Van Rompuu, Zeevaart, 1979). Они встречаются в следовых количествах, и между отдельными пробами существует довольно большой количественный разброс. Обнаружение эстрогенов в семенах граната в очень высокой концентрации (17 мг/кг) (Heftmann et al., 1966) было подвергнуто сомнению Динотом и др. (Dean et al., 1971), которые получили гораздо меньшие значения этого параметра. Правда, последняя группа авторов отмечает наличие эстрогенов в семенах, листьях и корнях.

Пока из полученной информации (табл. 4.1) нельзя сделать вывод о широком распространении в растениях половых гормонов животных хотя бы в следовых количествах. Существуют значительные практические трудности в определении этих ве-

ществ в растениях в связи с низким содержанием и трудоемкостью методов их идентификации. Они могут образовываться совершенно случайно, как, например, в виде побочных продуктов метаболизма, приводящего к синтезу функционально более важных стеролов растений, или же они могут включаться в контролирование роста и развития, а также проявления пола у растений. Для ряда видов растений изучено действие этих гормонов, вносимых экзогенно. При этом наблюдали следующие эф-

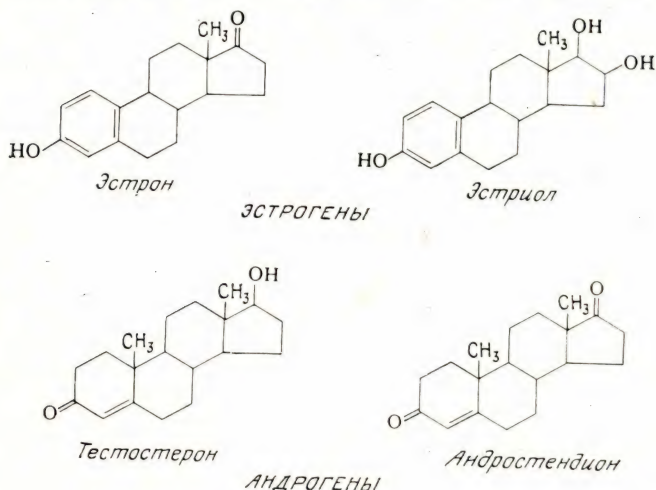


Рис. 4.1. Структура обнаруженных в растениях половых гормонов человека.

фекты: 1) эстрогены стимулируют прорастание семян и рост; 2) эстрогены способствуют развитию цветков; 3) как эстрогены, так и андрогены усиливают образование женских цветков у огурцов; 4) при обработке *Equisetum* тестостероном увеличивается число женских заростков (Heftmann, 1975). Этих данных далеко не достаточно для утверждения, что рассматриваемые половые гормоны выполняют эндогенные функции в растениях. Однако ни в одном из этих случаев нет сомнений в том, что мужские или женские гормоны присутствуют в растениях (рис. 4.1).

Сообщения о неидентифицированных веществах эстрогенной природы в тканях растений, основанные на вызываемых ими нарушениях менструального цикла у женщин, коров или овец, говорят о том, что, возможно, эстрогены распространены в растительном мире гораздо шире, чем следует из табл. 4.1. Например, во время второй мировой войны в Голландии наблюдали корреляцию между использованием в пищу луковиц тюльпанов, вызванным недостатком продуктов питания, и нарушением мен-

струального цикла и недостаточной овуляцией у женщин. Среди других источников, влияющих на эструс у женщин и коров можно назвать чеснок, овес, ячмень, райграсс, кофе, подсолнечник, петрушку и клубни картофеля. Возможно, что в некоторых или во всех этих растениях содержатся не сами гормоны, а соединения, имитирующие их действие. При тщательном обследовании растительного сырья в поисках веществ с эстрогенным действием был выделен стероид мирэстрол, являющийся таким

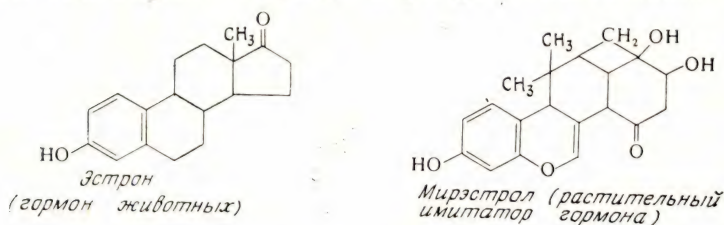


Рис. 4.2. Сопоставление структуры эстрона и мирэстрола.

имитатором. Более того, в бобовых был обнаружен целый ряд ароматических соединений, влияющих на течку овец. Для обозначения любых соединений растительного происхождения, обладающих такой активностью, был предложен общий термин «фитоэстрогены».

Мирэстрол был выделен после того, как поступили сообщения, что беременные женщины Бирмы и Таиланда используют экстракты из корней дерева семейства бобовых, чтобы вызвать аборт. Растение было идентифицировано как *Pueraria mirifica*, и его активный фактор из корней был охарактеризован (Bounds, Pore, 1960). Структура этого соединения, изображенная на рис. 4.2, очень напоминает структуру природного женского гормона — эстрона. Введенный подкожно в увеличенной дозе мирэстрол так же активен, как 17- β -эстрадиол. Особый интерес представляет то, что как вещество, вызывающее аборт, он активен при приеме перорально. Мирэстрол в три раза активнее синтетического соединения — диэтилстильбэстрола, используемого в медицине вместо эстрона из-за его высокой активности.

В 60-х годах было установлено, что некоторые изофлавоноиды оказывают эстрогенное действие на млекопитающих. В этот период в Австралии овец выпасали дольше, чем обычно, на пастбищах, где произрастал подземный клевер (*Trifolium subterraneum*). Было отмечено, что после такого выпаса окот овец значительно снизился (более чем на 70%). Вскоре удалось показать, что вещество, вызывающее стерильность, содержится в клевере. Затем действующий фактор был выделен и идентифицирован как смесь двух изофлавонов — генистеина и формоно-

нетина (Bradbury, White, 1954). Сопоставление структуры этих соединений (рис. 4.3) со строением гормона эстрогена и наиболее активного синтетического аналога — диэтилстильбэстрола выявило причину эстрогенной активности изофлавонов: их структурное сходство со стероидным ядром природного женского гормона. В расчете на моль вещества активность этих соединений довольно низкая (Biggers, 1959), однако их сильное действие, по-

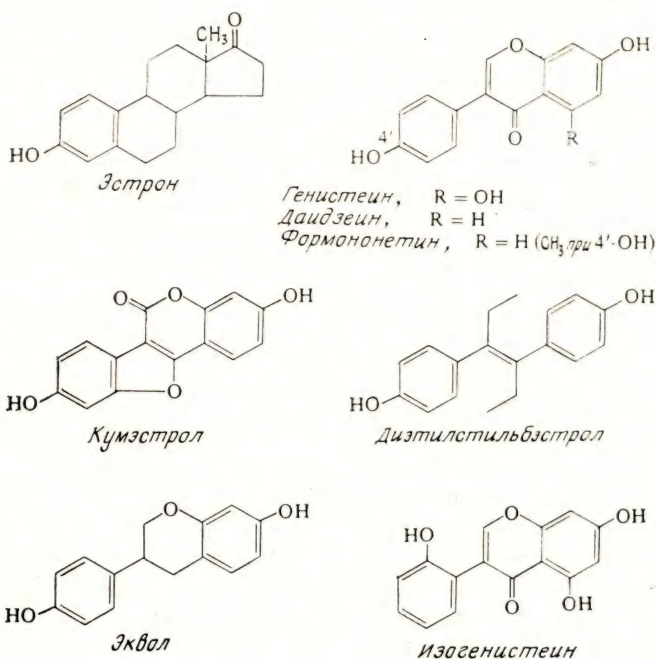


Рис. 4.3. Изофлавоноиды как имитаторы эстрогенов.

видимому, объясняется относительно высоким содержанием в клевере (около 1% сухого веса).

Более активное соединение — кумэстрол — было позднее выделено из люцерны *Medicago sativa* и клевера *Trifolium repens* (Bickoff, 1968). Хотя кумэстрол в 30 раз более активен, чем генистеин и формонанетин, он менее эффективен *in vivo*, чем эти изофлавоны, очевидно, благодаря гораздо более низкой концентрации в фураже из бобовых растений. Действительно, более поздние исследования (Shutt, 1976) показали, что при скормлировании клевера овцам наиболее сильным эстрогенным действием обладает формонанетин. Вероятно, это связано с тем, что он служит проэстрогеном, превращаясь в результате деметилирования

и восстановления в организме животного в более активное соединение — родственный изофлаван эквол. Этот изофлаван был выделен из мочи беременных кобылиц еще в 1932 г. Мэрриеном и Хасливудом (Marrion, Haslewood, 1932). При сопоставлении метаболизма эквола с метаболизмом генистеина показано, что в рубце жвачных первый распадается до неактивных продуктов, один из которых — *n*-этилфенол. Еще один изофлаван клевера — биоханин А метаболизируется с образованием в качестве промежуточного продукта генистеина (рис. 4.4).

Все изофлавоны при парентеральной инъекции животным обладают эстрогенной активностью. Была проделана большая работа на мышах по изучению зависимости активности ряда изофлавонов от их структуры (Biggers, 1959). В результате было показано, например, что для максимальной активности необходимо наличие двух гидроксильных групп в *пара*-положении. При замене 4'-ОН-группы генистеина на 2'-ОН-группу с образованием изогенистеина эстрогенная активность снижается на 75% (Baker et al., 1953).

С точки зрения интересов сельского хозяйства присутствие изофлавоноидов в клевере и других фуражных бобовых растениях представляет опасность для домашних животных, так как эти вещества могут влиять на их воспроизведение. При действии изофлавонов появляются следующие симптомы: лактация у неосеменных овец, затрудненные роды, бесплодие. Исследование различных видов *Trifolium* показало, что еще у 18 из них содержание изофлавонов такое же высокое, как у *T. subterraneum*. У большинства других видов оно относительно низкое. Были проведены опыты по селекции луговых клеверов и отобраны расы с безопасным низким содержанием изофлавонов. К сожалению, заменяя существующие расы подземного клевера на пастбищах Австралии удается с трудом, так как они хорошо приспособлены к местным условиям и в почве образовался большой запас их семян. Несмотря на все попытки уменьшить на таких пастбищах выпас овец, предназначенных для репродукции, ежегодно около миллиона овец в Австралии не дают приплода из-за «клеверной» болезни. В последнее время для решения этой проблемы разрабатывают методы иммунизации (Shutt, 1976).

Изофлавоны встречаются почти исключительно в растениях семейства бобовых, и, следовательно, если они выполняют функцию детергентов в природе, их действие ограничено этим семейством. Однако нет оснований полагать, что в растениях других семейств не содержатся соединения с иной химической структурой, играющие ту же роль. Слабую эстрогенную активность проявляют, например, некоторые флавоны и флавонолы, два класса соединений, широко распространенных у покрытосеменных.

Остается открытым вопрос, случайно ли изофлавоны растений обладают эстрогенной активностью в отношении млекопитающих, или эти соединения вырабатываются «преднамеренно» растением для воздействия на продуктивность пастбищных животных. Существенно также то, что изофлавоновое ядро пред-

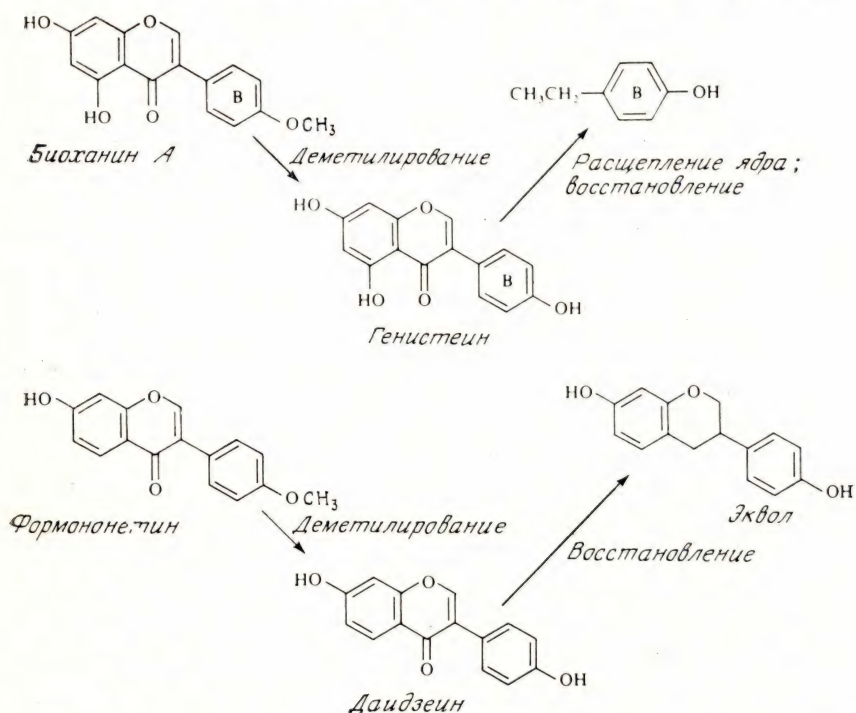


Рис. 4.4. Пути деградации изофлавонов клевера микроорганизмами в рубце у овец.

ставляет основу для синтеза соединений, определяющих сопротивляемость самих бобовых растений болезням, так как почти все фитоалексины, образующиеся у растений этого семейства, представляют собой восстановленные формы генистеина и формононетина (гл. 9).

То, что изофлавоны играют экологическую роль, подтверждается недавними сообщениями (Leopold et al., 1976) об эстрогенном действии изофлавонов пастбищных растений на птиц (перепелок). Оказалось, что птицы кормятся на пастбищах, богатых бобовыми, и присутствие изофлавонов служит одной из форм контроля численности популяции. Так, в годы с большим количеством осадков бобовые, поедаемые птицами, растут пре-

восходно и содержат относительно мало изофлавонов в расчете на сырой вес. Эстрогенного действия они не оказывают, и кладка яиц проходит нормально. Однако в годы, бедные осадками, растения образуют меньше листы и становятся богаче изофлавонами в расчете на сырой вес. Эстрогенное действие сказывается на женских особях перепелок, и количество яиц в кладках уменьшается. Таким образом действует система саморегуляции, благодаря которой в условиях ограниченных пищевых ресурсов численность популяции птиц поддерживается на низком уровне.

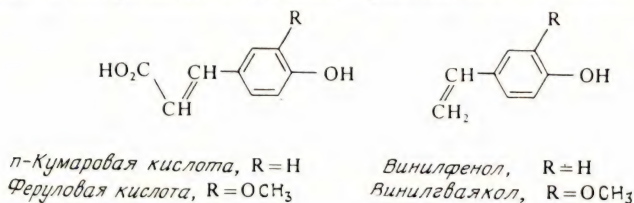


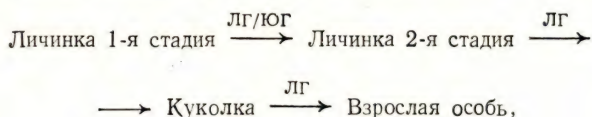
Рис. 4.5. Растительные фенолы, ингибирующие размножение *Microtus montanus*.

Естественное ограничение численности популяции свойственно многим сообществам животных, и, возможно, что фитоэстрогены играют при этом свою роль, подобную той, которую они играют в контроле численности популяции перепелок. На плодовитость некоторых животных могут влиять даже более простые молекулы, чем изофлавоны. Так, Бергер и др. (Berger et al., 1977) обнаружили, что феруловая и *n*-кумаровая кислоты, а также их винильные аналоги (рис. 4.5) угнетают репродуктивные функции у травоядных грызунов *Microtus montanus*, живущих в степях Северной Америки. При попадании этих соединений в организм самки у нее наблюдается уменьшение массы матки, задержка в развитии фолликул, снижение плодовитости. Более того, в солянке *Distichlis stricta*, которая часто составляет до 90% пищи этих грызунов, в значительном количестве присутствуют две фенольные кислоты. Содержание этих кислот резко возрастает в период цветения и плодоношения растений, т. е. непосредственно перед их отмиранием. Можно предположить, что эти кислоты, содержащиеся в пище, выполняют роль сигнала, подавляющего функцию размножения грызунов в конце сезона вегетации, когда запасы пищи становятся ограниченными.

III. Гормоны линьки насекомых в растениях

Прежде чем обсуждать распространение гормонов насекомых у растений, рассмотрим кратко их роль в жизненном цикле самих насекомых. В метаморфозе насекомых гормоны необходимы

для контролирования различных стадий жизненного цикла от личинки до взрослой особи. Они требуются для инициации превращений, происходящих в ходе роста, которые упрощенно можно представить следующей схемой:



где ЛГ — линочный гормон, или гормон линьки, а ЮГ — ювенильный гормон. В то время как ЮГ необходим только для перехода личинки из первой стадии во вторую, ЛГ, контролирующей в соответствии с названием линьку наружной оболочки или кожицы на каждой стадии, необходим на всех этапах развития до взрослого насекомого. У наиболее развитых насекомых ювенильные формы очень сильно отличаются от взрослой особи; до окукливания они проходят несколько личиночных стадий.

Для осуществления полноценного метаморфоза эти два гормона имеют решающее значение. Чтобы личинка нормально развивалась до взрослой формы, они должны присутствовать в необходимом количестве и в нужный период жизненного цикла. Ювенильный гормон синтезируется парой крошечных желез, расположенных около головы; гормон линьки образуется в проторакальных железах, в переднем отделе груди насекомого. Впервые необходимость гормона линьки для метаморфоза насекомых была продемонстрирована более 40 лет назад (Wigglesworth, 1954). Однако до 1954 г. не удавалось выделить чистый гормон, α -экдизон, в количестве, достаточном для изучения его структуры. Затем Батинанд и Карлсон (Batenandt, Karlson, 1954) выделили 25 мг чистого вещества из 500 кг куколок тутового шелкопряда. Однако лишь через 11 лет методом рентгеноструктурного анализа (Karlson et al., 1965) было окончательно установлено, что это вещество представляет собой гидроксигированный стерол, родственный по структуре холестеролу (рис. 4.6). Другое соединение, β -экдизон, присутствующее в незначительном количестве в тутовом шелкопряде, было идентифицировано как его производное, гидроксигированное в положении 20. Позднее из различных членистоногих и ракообразных были выделены еще четыре близких по структуре гормона линьки; таким образом, число известных зооэкдизонов достигло шести.

До сих пор речь шла только о гормонах животного происхождения. Однако наиболее увлекательное открытие, связавшее эту область биохимии и эндокринологии насекомых с наукой о растениях, было сделано примерно через год после установления

структуры двух экдизонов. Такемото и сотр. (Takemoto et al., 1967) и Наканиси (Nakanishi, 1968) сообщили об обнаружении в большом количестве β -экдизона в листьях тиса ягодного (*Taxus baccata*). Из 25 г сухих листьев или корней тиса удалось извлечь то же количество экдизона, что и при экстракции 500 кг тканей насекомых. Как оказалось, еще более богатый источник экдизонов представляют корневища обычного папоротника *Po-*

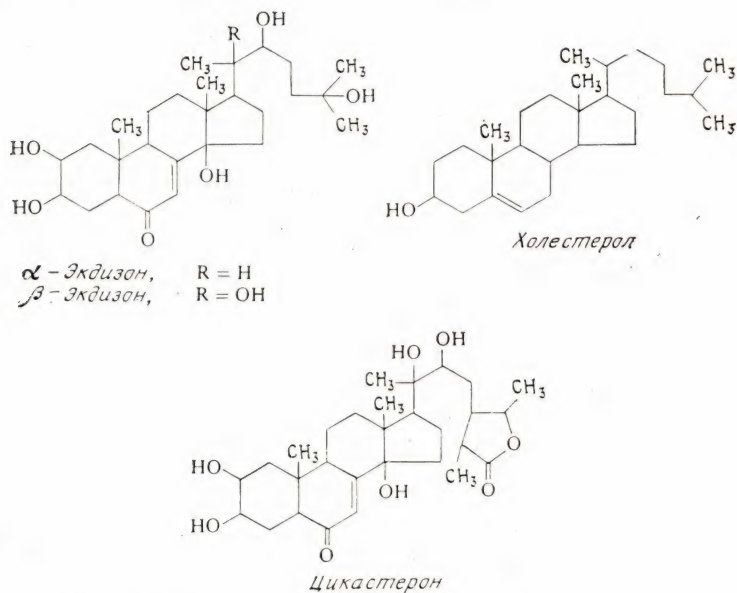


Рис. 4.6. Структура линочных гормонов насекомых.

lypodium vulgare: 25 мг гормона было получено из 2,5 г его корневищ.

Обнаружение гормонов насекомых в таком большом количестве в растениях воспринималось в то время как сенсация и представляло непосредственный научный интерес, открывая дешевый источник чистых гормонов для опытов по эндокринологии насекомых. Это открытие имело также серьезное практическое значение, так как подобные активные соединения и их аналоги давали возможность воздействовать на нормальное развитие насекомых и таким образом осуществлять борьбу с вредителями. Однако то, что казалось новой концепцией в химии инсектицидов, было, по словам Вильямса (Williams, 1972), «стратегией, изобретенной в древности некоторыми растениями и использовавшейся ими в течение десятков миллионов лет».

В результате интенсивных исследований растений на содер-

жание экдизонов было найдено, что они широко распространены среди папоротников (в 22 из 43 обследованных видов, особенно у Polipodiaceae) и голосеменных (в 73 видах восьми семейств, включая Taxaceae и Podocarpaceae). Экдизоны также встречаются у покрытосеменных, но не так часто. Из зооэкдизонов неизменно в растениях встречается только β -экдизон, остальные лишь изредка. Вместо них у растений найден широкий набор соединений другой структуры. За 4 года после открытия фитоэкдизонов у тиса (Rees, 1971) было идентифицировано еще 30 фитоэкдизонов, и затем их список был пополнен еще десятью соединениями (Nakanishi et al., 1974).

Наиболее замечательная особенность фитоэкдизонов — их огромная активность по сравнению с α - и β -экдизонами. Некоторые из них активнее последних в 20 раз. При такой активности они могут вызывать серьезные нарушения в развитии насекомых отчасти еще и потому, что при попадании в тело насекомых они с меньшей скоростью подвергаются инактивации, чем α - и β -экдизоны. Например, α -экдизон инактивируется на 50% за 7 ч после скормливания насекомым, в то время как цикастерон, фитогормон из *Cycas*, инактивируется в такой же степени только через 32 ч.

Биологическое действие растительных гормонов зависит от того, нанесены ли они на наружные покровы, введены путем инъекции или перорально. В результате действия гормонов часто наблюдается образование уродливых форм, стерильность или гибель личинок. Наименьший эффект наблюдается при поступлении веществ через рот, возможно в связи с тем, что при этом работает механизм детоксикации. Так, поступающие с пищей гормоны могут подвергаться дальнейшему гидроксилированию или дегидрогенизации в положении 3; возможно также образование конъюгатов или отщепление боковой цепи (Hikino et al., 1975).

Наконец, можно поставить вопрос, выполняют ли фитоэкдизоны какую-либо экологическую функцию, или их присутствие в растениях и насекомых — простое совпадение. Представляют ли эти гормоны мощный защитный механизм, выработанный растениями, чтобы предотвратить нападение насекомых? Число опытов, подтверждающих роль этих соединений, все возрастает, хотя окончательные доказательства получить очень трудно (Williams, 1972).

В пользу представления об экологической функции растительных экдизонов можно выдвинуть следующие аргументы:

1. Фитоэкдизоны встречаются главным образом у двух групп относительно примитивных растений — папоротников и голосеменных, которые почти (но не абсолютно) не подвергаются нападению насекомых (Hendrix, 1980). Таким образом, наличие

фитоэкдизонов может представлять защитный механизм, выработанный на определенном этапе эволюции, до появления покрытосеменных растений. У этих последних подобную функцию пищевых детеррентов выполняют алкалоиды и эллаговые танины.

2. Введенные насекомым фитоэкдизоны вызывают очень сильные нарушения роста, приводящие к стерильности и ранней гибели.

3. Хотя показано, что некоторые насекомые способны к детоксикации введенных через рот экдизонов, не исключено, что другие насекомые не могут инактивировать их своевременно. Некоторые изменения структуры, свойственные фитоэкдизонам, обеспечивают защиту от быстрой инактивации. Возможно, насекомые в меньшей степени могут противостоять экдизонам, поступающим через кутикулу, и, очевидно, некоторое количество экдизонов может проникать в тело насекомого этим путем.

4. Синтез фитоэкдизонов можно рассматривать как одну из стадий коэволюции растений и насекомых. В современный период эволюционной истории можно ожидать, что многие насекомые частично или полностью могут противостоять этому защитному механизму растений.

5. Фитоэкдизоны не обязательно должны оказывать летальное действие на насекомых. Небольшое влияние на метаморфоз и размножение может, вероятно, быть достаточным, чтобы сделать растение менее пригодным для вредителей и контролировать в определенных пределах нападение на него насекомых.

IV. Взаимоотношения дрозофилы и кактуса

Наиболее необычный пример взаимоприспособляемости насекомого и растения был зарегистрирован Кирхером и Хидом (Kircher, Heed, 1970) в пустыне Соноран на западе Соединенных Штатов Америки. Там было обнаружено, что четыре вида дрозофилы проявляют замечательную избирательность, питаясь на гниющих частях четырех различных видов кактусов, растущих в этом районе. Взаимосвязь между кактусами и плодовыми мушками отличается замечательным постоянством, о чем можно судить по числу взрослых мушек, развивающихся из личинок, которые взяты с различных кактусов (табл. 4.2). Каждый вид дрозофилы питается специфическим видом кактуса; исключений почти не встречается.

Взаимодействие может быть двух типов и включает вещества вторичного обмена, а именно получаемые с пищей аттрактанты и репелленты (значение этих терминов см. в гл. 5; рис. 4.7). Пищевой аттрактант одинаков у всех кактусов и пред-

Таблица 4.2. Обнаружение различных видов дрозофил на гниющих побегах кактусов в пустыне Соноран

Кактусы	Ассоциированные с ними виды <i>Drosophila</i>	Специфичность растений-хозяев ¹
Лофоцереус (<i>Lophocereus schottii</i>)	<i>D. pachea</i>	862:1
Карнегия гигантская (<i>Carnegiea gigantea</i>)	<i>D. nigrospiracula</i> ²	6803:1
Лемероцереус Турберга (<i>Lemaireocereus thurberi</i>)	<i>D. mojavensis</i>	28:1
Ратбуния (<i>Rathbunia alamosensis</i>)	<i>D. arizonensis</i>	23:1

¹ Отношение числа особей ассоциированных видов *Drosophila* к числу особей неассоциированных видов. Например, на лофоцереусе на каждые 862 особи *D. pachea* найдена одна личинка, представляющая чуждый вид *D. mojavensis*. [Модификация данных Кирхера и Хида (Kircher, Heed, 1970).]

² *D. nigrospiracula* необычна тем, что может жить также на двух других растениях-хозяевах; *D. pachea* и *D. mojavensis* также могут иметь по одному дополнительному растению-хозяину.

ставляет собой стерол, который насекомые используют как основу для синтеза гормона линьки. Так как насекомые не способны синтезировать стероидное ядро *de novo*, они получают исходный материал от растений, т. е. полностью зависят от них. Обычно исходным материалом служит ситостерол (рис. 4.8),

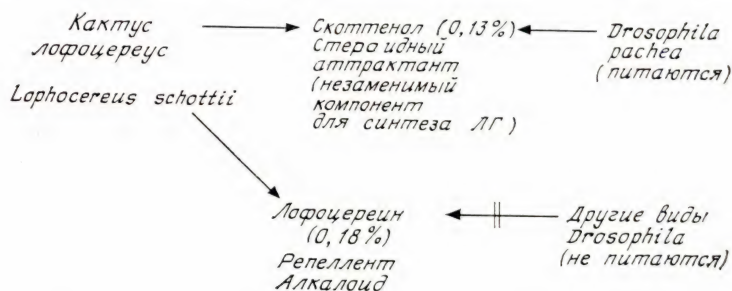


Рис. 4.7. Взаимоотношения дрозофилы и кактуса лофоцереус.

наиболее широко распространенный стерол растительных тканей. В насекомых он претерпевает ряд структурных изменений, в результате которых образуется α -экдизон. Эти изменения сводятся к реакциям трех типов: 1) смещению двойной связи Δ^5 в положение Δ^7 , 2) удалению 24-этиловой группы (по наличию этой группы почти все стеролы растений отличаются от стеролов животных) и 3) различным реакциям окисления, что приводит к введению в молекулу трех гидроксильных и одной кетогруппы.

В то время как большинство насекомых способно осуществлять все эти реакции, оказалось, что виды дрозофил, питающиеся кактусами, не могут осуществлять первую реакцию — перемещение двойной связи $\Delta 5$. Это объясняется тем, что у кактусов лофоцереус преобладает не ситостерол, а скоттенол

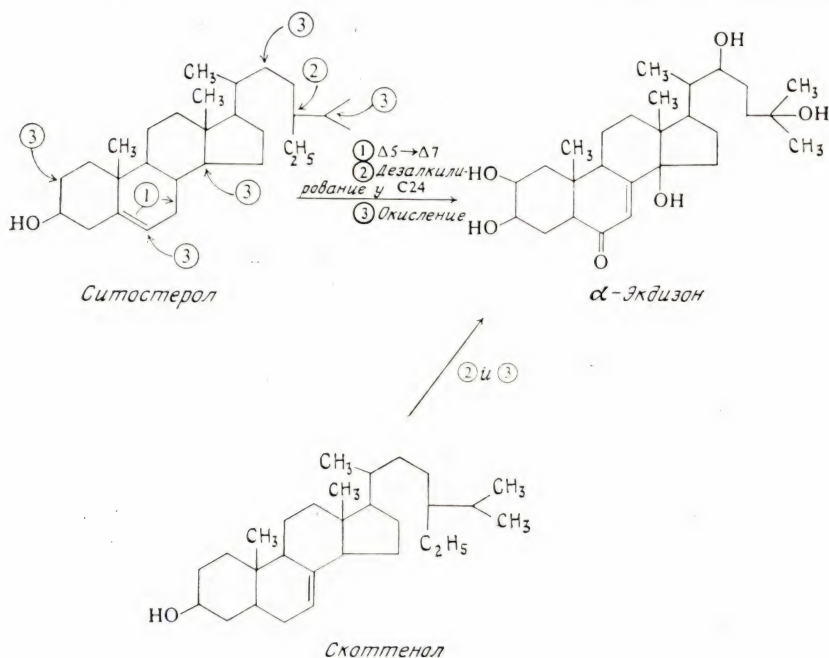


Рис. 4.8. Пути синтеза личиночного гормона из ситостерола и скоттенола.

(рис. 4.8), который сходен с ситостеролом по структуре, но уже имеет двойную связь во втором углеродном кольце в том же положении, что и экдизоны. При поедании скоттенола дрозофилам требуется осуществить меньше ступеней биосинтеза и соответственно уменьшается число ферментов для синтеза гормона личинки. Это преимущество поставило их в зависимость от растения-хозяина, поставляющего исходный материал. При выкармливании в лабораторных условиях личинки, получавшие ситостерол, не были способны синтезировать экдизон и, таким образом, не развивались во взрослых мушек.

Второй класс растительных веществ, участвующих в этом пищевом синдроме — алкалоиды. Они, очевидно, действуют как пищевые детерренты на те виды дрозофил, которые не связаны специфично с данным видом кактуса. Так, лофоцереин состав-

ляет 0,18% в кактусе лофоцереус; там же содержится другой алкалоид — пилоцереин (0,6%), который можно рассматривать как тример лофоцереина (рис. 4.9). Эти два алкалоида дейст-

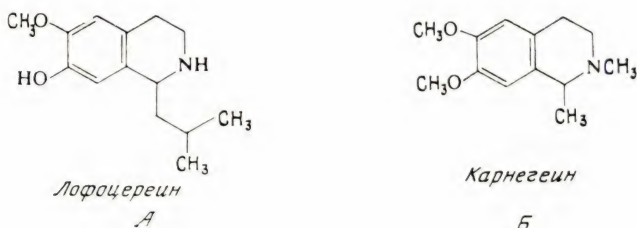


Рис. 4.9. Алкалоиды кактусов. А. Лофоцереин — репеллент кактуса лофоцереус для всех видов, кроме *D. pachea*. Б. Карнегеин — репеллент кактуса карнегия для всех видов, кроме *D. nigrospiracula*.

вуют как репелленты на другие виды *Drosophila*. Токсическое действие можно продемонстрировать в лабораторных опытах по кормлению, однако на *D. pachea* оно не проявляется. Кактус карнегия содержит иной алкалоид — карнегеин, который служит репеллентом по отношению к *D. pachea*, но не *D. nigrospiracula* — вида, предпочитающего карнегию любым другим растениям.

В этом интересном случае коэволюции растения и насекомого дрозофила достигла крайней зависимости от одного или двух видов растения-хозяина. Даже замена на близкородственное растение представляет опасность, так как она может привести к гибели из-за присутствия незнакомого алкалоида. В случае исчезновения растения-хозяина мушки также оказались бы в уязвимом положении, поскольку перед ними встала бы необходимость быстро вернуть способность осуществлять сдвиг $\Delta 5 \rightarrow \Delta 7$. Вторичный обмен растений обеспечивает синтез стеролов и алкалоидов, которые, по крайней мере частично, ограничивают поедание растений насекомыми. Так как плодовые мушки кормятся на отмирающих участках стеблей кактусов, что способствует их удалению, сам факт питания мушек может быть безвредным или даже полезным для растений.

V. Ювенильные гормоны насекомых в растениях

В разд. III мы уже отмечали потребность насекомых в ювенильных гормонах на ранних стадиях развития. Они необходимы для контролирования роста и для синтеза соединений, опре-

деляющих метаморфоз. Их действие может проявляться в течение 6 недель, как, например, у личинки моли *Cecropia*. Гормон синтезируется в прилежащих телах (*corpora allata*), которые регулируют его поступление в кровь.

Потребовалось 20 лет со времени первого обнаружения ювенильного гормона у насекомых до получения его химической

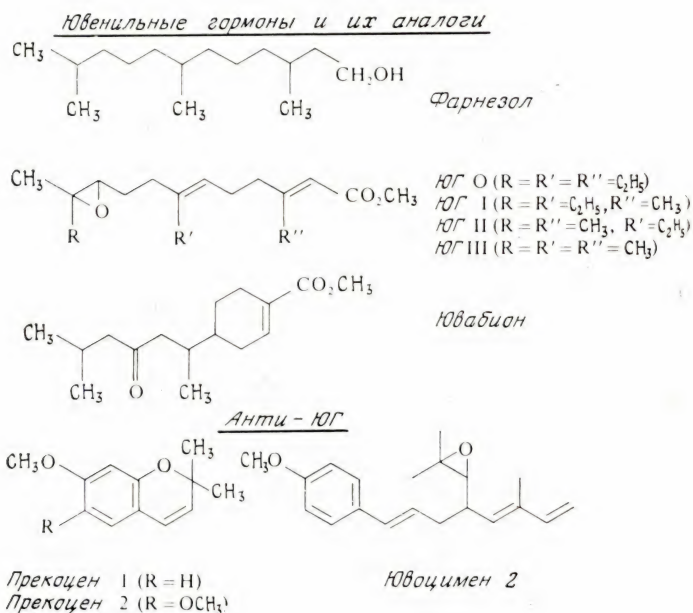


Рис. 4.10. Структура ювенильных гормонов и их аналогов.

характеристики. В 1967 г. Роллер и сотр. (Roller et al., 1967) установили структуру ЮГ I (рис. 4.10), используя 300 мкг вещества, выделенного из моли *Cecropia*. По структуре ювенильный гормон представляет собой сесквитерпен, родственный фарнезолу, который в свою очередь обладает некоторой активностью. Кроме того, у *Cecropia* обнаружен другой гормон ЮГ II, близкий по строению к первому. Позднее еще два ювенильных гормона — ЮГ 0 и ЮГ III — были выделены из табачного бражника (*Manduca sexta*). В настоящее время установлено, что эти гормоны обладают ювенильной активностью в отношении большинства насекомых. Затем было синтезировано множество соединений, родственных им по строению, и установлена корреляция между их структурой и проявлением активности (Pfiffner, 1971).

Открытие веществ с ювенильной активностью в растениях — одно из интереснейших событий в истории биологии. Оно связано с обнаружением так называемого «бумажного фактора», которое произошло, когда Ч. М. Вильямс пригласил чехословацкого биолога К. Слэму в Гарвардский университет для культивирования его излюбленного объекта — клопа-солдатика (*Pyrrhocoris apteris*). Самым таинственным образом все попытки добиться нормального метаморфоза клопов в новых условиях кончались неудачей. Развитие неизменно останавливалось на пятой личиночной стадии. При исследовании факторов, ответственных за эти неудачи, выяснилось, что, переехав в Гарвард, Слэма заменил ватмановскую фильтровальную бумагу, которой выстилали чашки Петри при культивировании клопов, на бумажные листы производства США (Scott Brand 150). Возвращение к использованию прежней бумаги привело к тому, что рост и развитие клопов-солдати́ков начали протекать нормально. Стало ясно, что из американской бумаги постоянно выделялись вещества, обладавшие активностью ювенильных гормонов, которые препятствовали нормальному метаморфозу насекомых.

При изучении бумаг разного типа было обнаружено, что бумага всех газет и журналов в США обладает высокой ювенильной активностью, в то время как бумага европейского и японского производства была совершенно инертна. При дальнейшем изучении «бумажного фактора» было выяснено, что в Америке бумага производилась главным образом из пихты бальзамической (*Abies balsamea*), которую совершенно не используют при изготовлении бумаги в Европе. По-видимому, какие-то вещества, присутствующие в древесине, сохраняются на всех этапах производства бумаги и присутствуют на печатных страницах американского журнала Science. Вместе с тем соответствующий английский журнал Nature полностью свободен от этого ингибитора роста насекомых, так как при изготовлении бумаги для него используют другую древесину.

В процессе экстракции из американской бумаги было выделено активное соединение — ювабион, — которое является структурным аналогом гормона насекомых (рис. 4.10). Ювабион, однако, проявляет активность только по отношению к одному сем. Pyrrhocoridae, к которому и принадлежит клоп-солдатик. Даже при обработке представителей родственного ему сем. Lygaeidae, входящего в ту же группу насекомых Hemiptera, ювабион не проявляет активности. Таким образом, оказалось, что растительный ювенильный гормон действует довольно избирательно.

Обнаружение в растениях второго гормона насекомых вызвало, как и в случае с фитоэкдизином (разд. III), большой интерес к проблеме. Было высказано предположение о возможном экологическом значении этих веществ. Однако в отличие от ситуа-

ции с гормоном линьки кроме ювабиона и его дегидрированного производного было обнаружено очень немного соединений, обладающих ювенильной активностью. Тем не менее есть данные, что вещества, обладающие такой активностью, встречаются в довольно большом числе растений. Бауэрс (Bowers, 1968) обследовал 52 вида растений, взятых наугад, и в 6 из них, т. е. в 12% случаев, обнаружил ювенильную активность в отношении *Tenebrio*. При другом обследовании (Jacobson et al., 1975) также удалось выявить новые источники гормона с ювенильной активностью.

Так как соединения с активностью ювенильных гормонов встречаются в растениях и могут эффективно задерживать эмбриональное развитие насекомых, а иногда оказывают летальное действие, не остается сомнений, что они, как и растительные гормоны линьки, играют определенную роль в экологии. Эти вещества специально синтезируются растениями как изощренное средство самозащиты от насекомых. Пуритч и Нийхолт (Puritch, Nijholt, 1974) опубликовали предварительные данные о том, что у пихты *Abies grandis* в ответ на заселение хермесом пихтовым образуется ювабион в форме свободной кислоты (рис. 4.10), оказывающий защитное действие. Возможность осуществлять контроль за ростом насекомых с помощью подобных производных гормона подтверждается тем фактом, что недавно на рынок были выпущены в качестве инсектицидов против опасных сельскохозяйственных вредителей синтетические аналоги ЮГ.

Еще более убедительное подтверждение того, что благодаря вторичным соединениям растение осуществляет гормональную защиту от насекомых, заключается в открытии анти-ЮГ в растениях. Два хромена, названных прекоценом 1 и прекоценом 2 (рис. 4.10), были выделены из устойчивого к насекомым сложноцветного растения *Ageratum houstonianum*. При добавлении в корм насекомым эти соединения взаимодействуют с ювенильным гормоном таким образом, что предотвращается метаморфоз. Так, нимфы клопа-наземника не проходят одну или несколько личиночных стадий и превращаются в неполноценные взрослые формы, причем обычно женские особи стерильны (Maugh, 1976). Оказалось, что прекоцены ингибируют синтез ЮГ только после того, как в железах насекомых они превращаются в эпоксидную форму (Brooks et al., 1979). Другие вещества, подобные ювенильным гормонам, были извлечены из базилика камфорного (*Ocimum basilicum*). Одно из этих соединений — юоцимен 2 — в несколько раз активнее ЮГ I и в количестве 10 пг вызывает образование форм насекомых, промежуточных между нимфой и имаго (Bowers, Nishida, 1980).

VI. Взаимодействие с помощью феромонов и сосновый короед

Заселение деревьев сосны различными короедами приводит к серьезным повреждениям и потерям ценной древесины. В течение многих лет проводилось изучение причин такого заселения

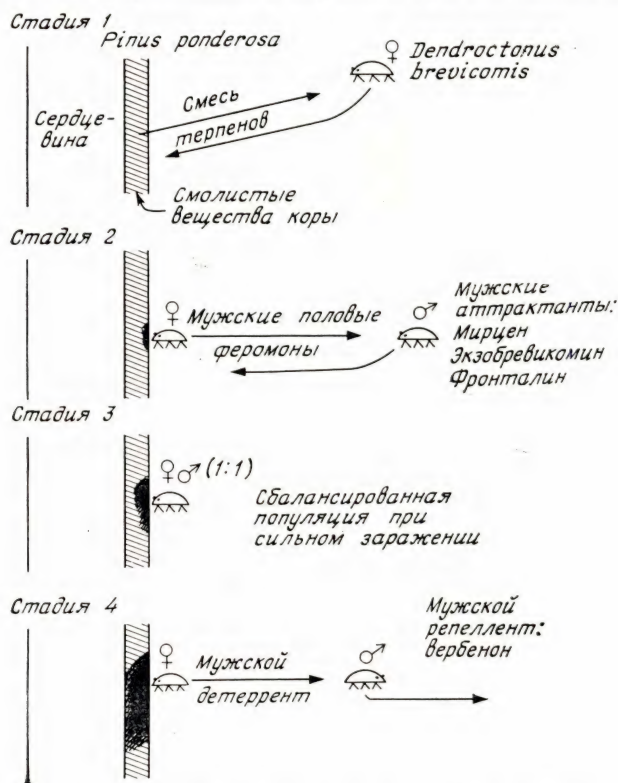


Рис. 4.11. Взаимоотношения лубоед — сосна желтая.

в поисках способа контроля над ним. В Северной Америке одно из наиболее сильно поражаемых деревьев — сосна желтая (*Pinus ponderosa*). Поражение вызывают несколько разных вредителей, в том числе лубоед сосны желтой (*Dendroctonus brevicornis*) и калифорнийский короед (*Ips paraconfusus*). Взаимоотношения деревьев и насекомых очень сложны и несомненно, опосредованы монотерпенами. Даже сегодня трудно с уверенностью выделить все стадии этих взаимоотношений. В настоящее

время сведения ограничены главным образом работами американских энтомологов с *D. brevicomis* (Silverstein et al., 1968; Wood, Silverstein, 1970; Wood, 1973). В отношении данных по *I. paraconfusus* читателю можно посоветовать обратиться к обзору Вуда (Wood, 1970).

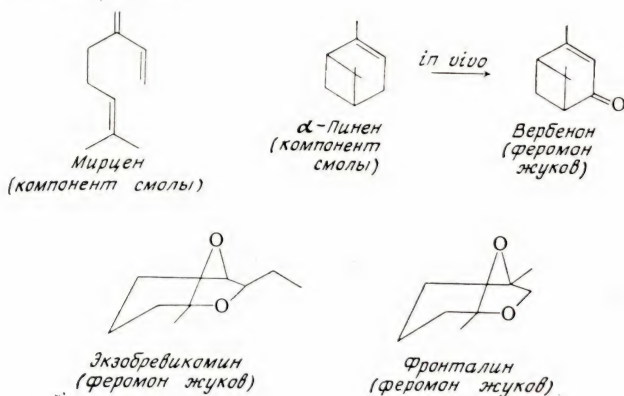


Рис. 4.12. Химия взаимоотношений жук — сосновая кора.

Краткий перечень различных стадий заселения древесины *D. brevicomis* дан на рис. 4.11. Формулы некоторых химических соединений, участвующих в этом процессе, представлены на рис. 4.12.

Смолистые вещества сосновой коры богаты летучими терпенами, которые в небольшом количестве в виде паров выделяются деревьями. Эти пары, или некоторые их компоненты, привлекают самок короеда, которые начинают поедать кору (стадия 1).

Как только самки обосновались, они начинают привлекать самцов, что обеспечивает размножение особей в популяции (стадия 2). Самки вырабатывают смесь трех компонентов: мирцена, который извлекается из смолы и используется непосредственно, и двух бициклических кеталей — экзобревикомина и фронталина, которые, очевидно, синтезируются жуком *de novo*. Самцы, привлеченные смесью феромонов, естественно, собираются в соответствующем месте, оплодотворяют самок, и вскоре появляется новое поколение.

Очевидно, самки, которые начинают заселение коры, контролируют соотношение полов в популяции, меняя соотношение половых феромонов в смеси, выделяемой в каждый данный период времени (стадия 3). Это следует из результатов опытов, в которых все три компонента добавляли к «буровой муке» из пора-

женной коры. Такая смесь привлекала самцов и самок в отношении 1:1, в то время как при исключении фронталина соотношение менялось до 2:1 в пользу самцов.

Наконец, площадь заселения достигает оптимальных размеров, когда имеется достаточно пищи только для существующих

Таблица 4.3. Синергизм действия смеси терпенондов на жуков

Смесь феромонов	Число самцов, привлеченных за период 24 ч
Бревикомин+фронталин	193
Бревикомин+фронталин+мирцен	389
Бревикомин+фронталин+лимонен	196
Фронталин+3-карен ¹	34

¹ Эта смесь эффективно привлекает самок.

жуков. На этой стадии прекращается продуцирование феромонов самками и вместо этого образуется мужской репеллент, вербенон, который эффективно препятствует появлению мужских особей в месте заселения (стадия 4). Вербенон образуется из одного из преобладающих терпенов коры, α -пинена, путем двухступенчатого окисления с образованием спирта вербенола в качестве промежуточного продукта. Возможно, что вербенол также участвует во взаимоотношениях на данной стадии.

С экологической точки зрения особый интерес представляет то, что жуки могут использовать соединения, получаемые с пищей, по крайней мере двумя путями: или не изменяя их структуры (мирцен), или слегка их модифицируя (вербенол, вербенон). Существенно также проявление синергизма в действии этих соединений (табл. 4.3). Так, для достижения максимального действия мужской аттрактант должен содержать все три компонента. Добавление мирцена к смеси фронталина и бревикомина удваивает эффективность аттрактанта. Более того, мирцен незаменим, и даже лимонен — соединение с очень близкой структурой — не оказывает подобного действия (табл. 4.3). Следует отметить, что смесь фронталина и 3-карена привлекает не самцов, а самок. Эта смесь, конечно, могла бы быть идеальной приманкой для отвлечения самок от деревьев сосны до начала заселения, и она предложена как средство контроля за короедами.

Другая сторона сложных взаимоотношений, возможно, определяется микроорганизмами, ответственными за превращение *in vivo* в организме жуков α -пинена в вербенон. Так, из кишечника *Ips paraconfusus* были выделены бактерии, которые окис-

ляют α -пинен до вербенола, а симбиотический гриб короеда *Dendroctonus* способен и к дальнейшему окислению вербенола до вербенона (Brand et al., 1976). В связи с этим можно предположить, что развитие микроорганизмов в растении-хозяине может иметь существенное значение для успешной колонизации дерева жуками.

Обычно в качестве примера приводят лубоеда *Ips paraconfusus*, которого изучали очень интенсивно. Его феромоны в одном отношении удивительно похожи, но в другом отличаются от феромонов *Dendroctonus*. Чтобы не затруднять читателей-студентов, мы не будем рассматривать эти данные; их можно найти в обзоре Вуда (Wood, 1970). *Ips* сходны с *Dendroctonus* прежде всего тем, что для образования некоторых феромонов они используют растительные терпены. Например, самцы (но не самки), помещенные в пары мирцена, способны абсорбировать его в задней кишке и здесь окислять до спиртов ипсидиенола и ипсенола, представляющих собой два мужских феромона (Byers et al., 1979). Убедительные доказательства этого были получены в опытах с *Ips paraconfusus* при кормлении жуков мирценом, меченным дейтерием по двум метильным группам (рис. 4.12). В опытах была показана возможность его превращения *in vivo* в два феромона, дейтерированных по тем же двум положениям (Hendry et al., 1980).

Относительно этих сложных экологических взаимоотношений может быть сделано следующее заключительное замечание. Возможно, сами деревья способны варьировать состав смол, чтобы повышать сопротивление нашествию жуков. Действительно, изучение популяционных изменений терпенов смолы ксилемы показало, что существует направленный отбор деревьев с высокой концентрацией лимонена, в то время как содержание других четырех монотерпенов (α - и β -пинена, 3-карена и мирцена) сильно варьирует (Sturgeon, 1979). Жуки избегают поедать эти деревья, так как высокая концентрация лимонена токсична для них и он служит пищевым детергентом. Короеды предпочитают деревья с низким содержанием лимонена и с высоким уровнем α -пинена — предшественника феромонов, или мирцена, непосредственно используемого как феромон (рис. 4.11). Высокий уровень β -пинена приемлем для жуков, так как это наименее токсичный для *Dendroctonus brevicornis* терпен.

Подобная избирательность наблюдается и для лжетсуги ти-солистной, пораженной короедом *D. pseudotsugae*. Эти деревья на западе США различаются клонально по содержанию α - и β -пинена в смоле. В этом случае репеллентом для жуков является β -пинен, и поэтому деревья с высоким соотношением β -/ α -пинен в меньшей степени подвергаются нападению насекомых (Heikinen, Hrutfiord, 1965).

Все эти данные в совокупности подтверждают, что короеды служат фактором отбора в химически полиморфной популяции растения-хозяина. Длительное воздействие этого фактора приводит к уменьшению числа деревьев, подверженных поражению. Реальная ситуация, очевидно, сложнее представленной здесь; короеды могут адаптироваться к изменению состава терпенов, или могут появиться другие виды короедов с другими вкусовыми потребностями. Важным методом борьбы с короедами все еще остается использование феромоновых ловушек.

ЛИТЕРАТУРА

Книги и обзоры

- Bradbury R. B., White D. E.* (1954). Oestrogens and related substances in plants, *Vitamins and Hormones*, 12, 207—233.
- Heftmann E.* (1975). Functions of steroids in plants, *Phytochemistry*, 14, 891—902.
- Hendrix J. W.* (1970). Sterols in growth and reproduction of fungi, *Ann. Rev. Phytopath.*, 8, 111—130.
- Kircher H. W., Heed W. B.* (1970). Phytochemistry and host plant specificity in *Drosophila*, *Recent Advance Phytochem.*, 3, 191—208.
- Pfiffner A.* (1971). Juvenile hormones. In: Goodwin T. W. (ed.), *Aspects of Terpenoid Chemistry and Biochemistry*, pp. 95—136, Academic Press, London.
- Rees H. H.* (1971). Ecdysones. In: Goodwin T. W. (ed.), *Aspects of Terpenoid Chemistry and Biochemistry*, pp. 181—222, Academic Press, London.
- Shutt D. A.* (1976). The effects of plant oestrogens on animal reproduction, *Endeavour*, 35, 110—113.
- Silverstein R. M., Brownlee R. G., Bellas T. E., Wood D. L., Browne L. E.* (1968). Brevicomm: principal sex attractant in the frass of the female Western pine beetle, *Science*, 159, 889—890.
- Williams C. M.* (1972). Hormonal interactions between plants and insects. In: Sondheimer E. and Simeone J. B. (eds.), *Chemical Ecology*, pp. 103—132, Academic Press, New York.
- Wood D. L.* (1970). Pheromones of bark beetles. In: Wood D. L. and Silverstein R. M. (eds.), *Control of Insect Behaviour by Natural Products*, pp. 301—316, Academic Press, New York.
- Wood D. L.* (1973). Selection and colonization of ponderosa pine by bark beetle. In: van Emden H. (ed.), *Insect—Plant Relationships*, pp. 101—118, Blackwells, Oxford.
- Wood D. L., Silverstein R. M.* (1970). Bark beetle pheromones, *Nature*, 225, 557—558.

Цитируемая литература

- Baker W., Harborne J. B., Ollis W. D.* (1953). *J. Chem. Soc.*, 1859—1863.
- Berger P. J., Sanders E. H., Gardner P. D., Negus N. C.* (1977). *Science*, 195, 575—577.
- Bickoff E. M.* (1968). *Rev. Ser. I* (1968). Commonwealth Bur. Pastures and Field Crops, pp. 1—39, Hurley, Berks.
- Biggers J. D.* (1959). In: Fairbairn J. W. (ed.), *Pharmacology of Plant Phenolics*, pp. 51—69, Academic Press, London.
- Bounds D. G., Pope G. S.* (1960). *J. Chem. Soc.*, 3696—3705.
- Bowers W. S.* (1968). *Bio—Science*, 18, 791—799.

- Bowers W. S., Nishida R. (1980). *Science*, **209**, 1030—1031.
- Brand J. M., Bracke J. W., Britton L. N., Markovetz A. J. (1976). *J. Chem. Ecol.*, **2**, 195—199.
- Brooks G. T., Pratt G. E., Jennings R. C. (1979). *Nature, Lond.*, **281**, 570—572.
- Butenandt A., Jacobi H. (1933). *Z. Physiol. Chem.*, **218**, 104—112.
- Butenandt A., Karlson P. (1954). *Z. Naturforsch.*, **9b**, 389—391.
- Byers J. A., Wood D. L., Browne L. E., Fish R. H., Piatek B., Hendry L. B. (1979). *J. Insect Physiol.*, **25**, 477—482.
- Dean P. D. G., Exley D., Goodwin T. W. (1971). *Phytochemistry*, **10**, 2215—2216.
- Hejtmann E., Ko S. T., Bennett R. D. (1966). *Phytochemistry*, **5**, 1337—1339.
- Heikkinen H. J., Hrutflord B. F. (1965). *Science*, **150**, 1457—1459.
- Hendrix S. D. (1980). *Amer. Nat.*, **115**, 171—196.
- Hendry L. B., Piatek B., Brownell L. E., Wood D. L., Byers J. A., Fish R. H., Hicks R. A. (1980). *Nature, Lond.*, **284**, 485.
- Hikono J., Ohizumi Y., Takemoto T. (1975). *J. Insect Physiol.*, **21**, 1953—1963.
- Jacobson M., Redfern R. E., Mills G. D. (1975). *Lloydia*, **38**, 473—476.
- Karlson P., Hoffmeister H., Hummel H., Hocks P., Spitelber G. (1965). *Chem. Ber.*, **98**, 2394—2402.
- Leopold A. S., Erwin M., Oh J., Browning B. (1976). *Science*, **191**, 98—99.
- Marrian G. F., Haslewood G. A. D. (1932). *Biochem. J.*, **26**, 1227.
- Maugh T. S. (1976). *Science*, **192**, 874—877.
- Nakanishi K. (1968). *Bio—Science*, **18**, 791—799.
- Nakanishi K., Goto T., Ito S., Natori S., Nozoe S. (1974). *Natural Products Chemistry*, vol. 1, p. 525, Academic Press, New York.
- Puritch G. S., Nijholt W. W. (1974). *Can. J. Bot.*, **52**, 585—587.
- Poller H., Dahm K. H., Sweeley C. C., Trost B. M. (1967). *Angew. Chem. Intern. Ed. English*, **6**, 179—180.
- Sturgeon K. B. (1979). *Evolution*, **33**, 803—814.
- Takemoto T., Ogawa S., Nishimoto N., Arihara S., Bue K. (1967). *Yakugaku Zasshi*, **87**, 1414—1418.
- Van Rompuy L. L. L., Zeevaart J. A. D. (1979). *Phytochemistry*, **18**, 863—865.
- Wigglesworth V. B. (1954). *The Physiology of Insect Metamorphosis*, Cambridge Univ. Press, London.
- Young I. S., Hillman J. R., Knights B. A. (1978). *Z. Pflanzenphys.*, **90**, 45—50.

Глава 5

Пищевые вещества, предпочитаемые насекомыми

I. Введение

До недавнего времени роль вторичных соединений в растениях оставалась совершенно неясной. Многие физиологи растений рассматривали их как отходы основного (первичного) метаболизма и не считали веществами, жизненно необходимыми для растения. Эта ситуация совершенно изменилась, главным образом благодаря тому вниманию, которое проявили к этим соединениям биологи, занимающиеся изучением сложных и тонко организованных взаимодействий между растениями и насекомыми. Предположение о том, что вторичные вещества самым прямым образом определяют пищевое поведение насекомых, одним из первых высказал Френкель (Fraenkel, 1959) в статье, которая стала в настоящее время классической. Однако только со времени появления большого обзора Эрлиха и Равена (Ehrlich, Raven, 1965), посвященного возможным факторам, контролирующим коэволюцию бабочек и растений, вторичные соединения начали рассматривать как краеугольный камень новой теории биохимической коэволюции животных и растений.

Заключительный вывод статьи Эрлиха и Равена лучше всего можно передать их собственными словами: «Систематическая оценка видов растений, на которых кормятся гусеницы определенных видов бабочек, однозначно приводит к заключению, что ведущую роль в выборе используемых растений играют вторичные вещества. Очевидно, это справедливо в отношении не только бабочек, но и других растительноядных форм... В свете этих данных нерегулярное распределение вторичных соединений в растениях... становится сразу же понятным. Покрытосеменные приобрели путем мутаций и рекомбинаций способность синтезировать ряд химических веществ, не связанных непосредственно с основным метаболизмом. Некоторые из этих веществ оказались способными снизить или свести на нет пищевую привлекательность растения, в котором они образуются. Такое растение, защищенное от растительноядных животных, может занять новую зону и адаптироваться к ней. Однако у растительноядных насекомых (фитофагов), столкнувшихся с подобными растениями, в результате отбора появляются рекомбинантные и мутантные формы, которые могут внедряться в эту новую адаптивную

зону. Здесь они будут свободно развиваться благодаря отсутствию конкуренции за пищу со стороны других форм. Таким образом, разнообразие растений может привести к разнообразию травоядных животных, но может иметь место и обратное явление».

После опубликования обзора Эрлиха и Равена началось очень интенсивное исследование роли таких соединений, как алкалоиды, терпеноиды и флавоноиды, в коэволюции растений и травоядных насекомых. По этой проблеме появился ряд серьезных обзоров (Dethier, 1972; Feeny, 1975; Fraenkel, 1969; Meese, 1973; Schoonhoven, 1968, 1972). Следует отметить, что все еще есть исследователи, которые отрицают функциональную значимость вторичных соединений (Mothes, 1973) или пренебрегают имеющимися доказательствами (Goodwin, Merse, 1972).

Теория, касающаяся роли вторичных соединений, основывается на разнообразных наблюдениях. Ниже рассмотрены ее семь основных положений.

1) Теория объясняет существование огромного разнообразия в трех областях биологии — среди покрытосеменных растений, в царстве насекомых и в химии вторичных соединений. В настоящее время известно более четверти миллиона видов покрытосеменных. Установленное число видов насекомых варьирует от 0,5 до 2 млн.; только *Lepidoptera* составляют 15 000 видов. Наконец, число вторичных соединений с установленной структурой достигает примерно 30 000; из них охарактеризовано по крайней мере 6000 алкалоидов и 10 000 терпеноидов. Значительно большее количество структурных единиц еще не идентифицировано у растений, пока не обследованных или не подвергавшихся химическому анализу.

2) Теория объясняет, почему, несмотря на огромный разрушительный потенциал (Feeny, 1975), травоядные насекомые не могут нарушить доминирующее положение на Земле зеленых растений. Очевидно, высшие растения имеют эффективные средства защиты от насекомых.

3) Большинство растительноядных насекомых хорошо различают растения в отношении их пригодности для питания, и многие из них кормятся на небольшом числе родственных видов, принадлежащих к одному роду, трибе или семейству.

4) Разные растения, которые служат хозяином для данного насекомого, могут содержать сходные вторичные вещества, но сильно различаться по морфологии и анатомии.

5) Многие вторичные соединения токсичны для насекомых. Это относится не только к алкалоидам, но также к терпеноидам и гетероциклическим соединениям, содержащим кислород в цикле (гл. 3).

6) Решение одной и той же экологической проблемы борьбы с нападающим животным может быть достигнуто растениями различными путями, т. е. растения при этом используют химическую мимикрию. Например, отпугивающий горький вкус у растения может появляться в результате синтеза самых разных веществ: алкалоида (хинина), сапонина, сердечного гликозида, тритерпеноида (кукурбитацина), сесквитерпенового лактона (лактопикрина) или гликозида флаванона (нарингина).

7) Среди покрытосеменных существует тенденция накапливать по крайней мере одно из вторичных соединений в высокой концентрации, т. е. они синтезируют это соединение в количестве, достаточном, чтобы контролировать нападение насекомых. Растение обычно содержит либо алкалоид, либо флавоноид, либо терпеноид; редко удается найти растение, богатое вторичными соединениями разных классов.

В любой теории, рассматривающей значительный отрезок времени эволюции покрытосеменных до наших дней (135 млн. лет), большая роль отводится данным, собранным путем наблюдений. Однако, как и в случае теории эволюции Дарвина, можно найти форму эксперимента с современными растениями и насекомыми, позволяющую проверить идею их коэволюции. Существуют между тем и специфические проблемы, связанные с проверкой этой теории, возникшей умозрительно при объяснении доступных нам данных. Так, токсичность вторичных соединений может быть замаскированной, неполной или не поддающейся точному измерению. Для того чтобы выполнять свою экологическую функцию, вторичное вещество должно лишь незначительно уменьшать приспособленность насекомого. Или же оно должно вызывать гормональные нарушения у насекомого (гл. 4).

При исследовании вторичных соединений необходимо отличать их роль во взаимодействии с насекомыми от другой возможной экологической роли. Например, вторичное соединение может включаться во взаимодействие растение — растение (гл. 8 и 9). Обычно довольно сложно определить, какая из многих родственных структур, присутствующих в данном растении, проявила активность в ходе коэволюции. Многие вещества, найденные в растениях в следовых количествах, могут быть промежуточными продуктами метаболизма, не обладающими функциональной активностью. Наконец, существуют значительные трудности при проведении биотестов. Многие насекомые, являющиеся олиго- или монофагами, неохотно поедают необычную для них пищу, и в связи с этим могут возникать трудности при испытании изолированных из растений фракций. Некоторые насекомые гибнут от голода, но не приспосабливаются к корму, в котором нет обычного для них пищевого стимулятора. Это

происходит, например, с гусеницами бабочки-капустницы, живущей на крестоцветных (с. 156).

В этой главе мы кратко остановимся на биохимических основах выбора насекомыми определенной пищи и рассмотрим несколько специально подобранных примеров, когда вторичные соединения действуют как аттрактанты или детерrentы на определенных насекомых. Вопрос о предпочтении определенных пищевых веществ высшими животными, основанном на сходных биохимических принципах, будет рассмотрен в следующей главе.

II. Биохимические основы выбора растений насекомыми

1. Козволюционные аспекты

Выбор современными насекомыми растений для питания следует рассматривать как часть общего эволюционного процесса. Положение, сложившееся сегодня, определено эволюционными силами, действовавшими в прошлом. Взаимодействие между растениями и насекомыми — динамическая система, подвергающаяся постоянным вариациям и изменениям. Очевидно, в каждом случае или растение, или насекомое получает преимущество. Однако партнеры взаимодействия растение — насекомое приспосабливаются к изменению условий различными способами. Во взаимодействии участвуют факторы окружающей среды (т. е. климат, болезни и т. п.).



Растения, которые служат источником пищи для насекомых (а это относится практически ко всем видам покрытосеменных), выработали механизм защиты от чрезмерного поедания. Это достигается различными путями. Морфологические изменения в ответ на поедание травоядными состоят в вооружении наиболее привлекательных и легкодоступных частей растения шипами, колючками или жгучими волосками. Другой способ избежать поедания, угрожающего жизни вида, заключается в перенесении растений с помощью семян в новые районы обитания. Напри-

мер, при этом часто бывает достаточно переселения растения с материка на близлежащий остров.

Несомненно, наиболее существенный способ защиты растения создает путем «химического вооружения». При изменении состава химических компонентов листа может происходить эффективное и резкое снижение степени поедания растения насекомыми. Это достигается в результате уменьшения съедобности и питательной ценности листьев или, что более действенно, появления в тканях листа токсинов и веществ с неприятным вкусом или отвратительным запахом.

В ходе динамического взаимодействия насекомые выработали способы преодолевать защитные меры растений. Так как насекомые — высокоспециализированные организмы, у них существует большее разнообразие ответных реакций. Они могут адаптироваться биохимически и анатомически к новым источникам растительной пищи. Они могут выработать новые привычки при добывании пищи и развить новые вкусовые привязанности. В отличие от растений они обладают подвижностью и способны перемещаться на новые пастбища, если сталкиваются с неприятными или несъедобными видами. Наконец, у них быстро возникают системы детоксикации, и они могут нейтрализовать потенциальный токсин таким образом, что он не препятствует больше поеданию растения. Детоксикация обычно заключается в химической модификации токсина *in vivo*, его превращении в нетоксичный конъюгат или аккумуляции в специальных запасных тканях насекомого.

2. Химические вещества растений как средство защиты

Как было уже отмечено в гл. 3, химическая защита растений по существу состоит в синтезе разнообразных вторичных метаболитов. Эти соединения могут иметь самую различную структуру. Например, чтобы оказывать токсическое действие на насекомых, растение может синтезировать различные вторичные соединения: алкалоиды, терпеноиды или флавоноиды. Часто в растении синтезируется смесь близкородственных веществ одного класса и, вероятно, существует синергизм, когда одно из них усиливает действие другого вторичного соединения как пищевого детеррента.

Чтобы предотвратить нападение насекомых, нет необходимости образования в растении высокотоксичного для насекомых соединения. Достаточно, если в растении содержится вещество, неприятное или невкусное для них. Существенное препятствие для поедания насекомыми возникает также при снижении питательной ценности растения. Очевидно, синтез некоторых вторичных соединений, особенно танинов, действует на поведение насекомых именно таким образом.

Для обозначения веществ, определяющих пищевое поведение насекомых, широко применяют два термина: химические аттрактанты (или пищевые стимуляторы) и химические репелленты (или токсины). Непосвященных может смутить, что соединения одного типа рассматриваются в литературе как аттрактанты для одного насекомого и репелленты — для другого. Это кажущееся противоречие можно понять, только учитывая эволюционный аспект. Несомненно, что любое химическое соединение, включающееся во взаимодействие насекомое — растение, играет защитную роль независимо от того, служит ли оно репеллентом или аттрактантом в данном конкретном случае.

Гипотеза состоит в том, что все химические соединения, влияющие на насекомых (и других животных), были синтезированы (и продолжают синтезироваться) в растениях как общее средство защиты от поедания животными. При такой ситуации, если один из видов насекомых вырабатывает средство детоксикации репеллента (или токсина), он начинает поедать предпочтительно это растение, так как репеллент больше не вреден для него. Однако это же соединение эффективно предотвращает поедание растения другими организмами. Поэтому насекомые, выработавшие антитоксин, получают огромное преимущество, не встречая конкуренции за пищу со стороны других видов.

Для преуспевшего насекомого токсин благодаря его запаху и вкусу становится сигналом, привлекающим его к предпочитаемому растению-хозяину. Таким образом вещество становится аттрактантом, так как оно прочно ассоциировано с этим растением. В некоторых случаях зависимость насекомого от аттрактанта развивается до такой степени, что последний становится незаменимым стимулятором для насекомого. Более того, подобный аттрактант может представлять даже опасность для насекомого, так как зависимость бывает настолько велика, что насекомое оказывается как бы «пойманным на удочку» и не может существовать на корме, лишенном этого соединения. В конечном счете размер и процветание популяции насекомых самым прямым образом регулируется доступностью растения-хозяина, необходимого для питания.

Подводя итоги, можно сказать, что любое химическое соединение, влияющее на питание насекомых, исходно служит средством защиты растения от нападения насекомых и, даже если оно играет обратную роль, будучи аттрактантом для одного из видов насекомых, все еще может таить в себе опасность для преуспевшего «хищника».

3. Требования насекомых к пище

Ответные реакции насекомых на растительный мир отличаются огромным разнообразием. Насекомые, пищей которым слу-

жат другие насекомые, несомненно, не зависят от химических особенностей растений, однако большинство насекомых травоядны и могут выбирать необходимые им растения благодаря способности чувствовать и ощущать. Эту обширную группу насекомых можно разделить на полифагов, олигофагов и монофагов.

Насекомые-полифаги могут поедать любое растение, с которым они сталкиваются. К этой категории относится саранча. Однако даже у этого вреднейшего насекомого можно обнаружить некоторые привычки, связанные с дифференцированием пищи (Chapman, 1976). Другая группа, использующая очень разнообразные растения для питания, — муравьи-листорезы (с. 168). Хризантемная моль-минер (*Phytomyza atricornis*) — еще одно всеядное насекомое, питающееся вопреки его названию более чем 100 видами растений помимо хризантемы.

Вероятно, большинство травоядных насекомых составляют олигофаги, которые могут поедать сравнительно небольшое число близкородственных видов растений, принадлежащих к небольшому числу родов или семейств. Они руководствуются при выборе пищи не только питательной полноценностью растения, но и другими факторами. Среди многих примеров здесь можно отметить бабочек-данаид (с. 108), которые кормятся почти исключительно на растениях сем. Аросупасеae и Asclepiadaceae. Большинство тлей — олигофаги, обычно поедающие растения одного рода или одного семейства (van Emden, 1972). Большая часть других насекомых-вредителей — также олигофаги, например дубовая листовертка и различные сосновые короеды.

Наконец, существуют насекомые-монофаги, которые кормятся на растениях одного вида. Наиболее известный пример — тутовый шелкопряд (*Bombix mori*), который питается листьями шелковицы *Morus nigra*. Некоторые олигофаги в районах с обедненной флорой иногда вынужденно становятся монофагами. Выживание ряда бабочек английской фауны зависит от определенных видов растений-хозяев, доступных им. Махаон *Papilio machaon* питается в Англии только зонтичным растением *Peucedanum palustre*, хотя в других европейских странах он может жить на некоторых родственных зонтичных растениях. Тесную зависимость *Lepidoptera* от предпочитаемых ими растений-хозяев отлично иллюстрирует книга Менселла и Ньюмена (Mansell, Newman, 1968) об английских бабочках, в которой изображение каждого насекомого дано на фоне одного из характерных для него растений-хозяев.

В прошлом немало спорили, определяется ли пищевое поведение насекомых питательными достоинствами растений или только реакцией на вредно действующие вещества в листьях и других тканях. В настоящее время общепризнано, что выбор растений обусловлен как пищевой ценностью, так и другими

химическими факторами. Относительное значение питательной ценности или вторичных соединений зависит от природы насекомого. Однако обычно определяющим фактором служат вторичные соединения, так как по питательной ценности растения различаются не очень сильно. Первичные биохимические процессы в листьях практически одинаковы у всех зеленых растений и, следовательно, относительное содержание сахаров, липидов, полисахаридов, аминокислот и белков также очень сходно. В то же время физиологические процессы, например старение, могут оказывать большее влияние на питательную ценность, чем какие-либо другие факторы. В опытах по изучению питания насекомых практически не получено конкретных данных, подтверждающих, что насекомые избегают поедать некоторые растения в связи с их питательной неполноценностью (van Emden, 1973).

Нельзя утверждать, что питательные достоинства никогда не оказывают существенного влияния на поедание растений насекомыми. Лимитирующим фактором часто бывает содержание азота, так как общий его уровень относительно низок (среднее содержание белка в листьях только 13%) и концентрация сильно зависит от возраста растений. Таким образом, доступность азота может определять скорость роста и степень размножения популяции насекомых (McNeil, Southwood, 1978).

Главной вкусовой ответной реакцией насекомых является реакция на сладость, а наличие свободных сахаров, всегда присутствующих в тканях листа, — это основное требование, предъявляемое к пище. Важно также, чтобы пища удовлетворяла потребности насекомых в азоте (белки или свободные аминокислоты), витаминах, фосфолипидах и микроэлементах. Наконец, существует потребность в стеролах, что было уже рассмотрено в гл. 4 в связи с метаморфозом насекомых.

III. Вторичные вещества как пищевые аттрактанты

1. Общие сведения

Вторичные вещества как пищевые стимуляторы для насекомых изучались очень интенсивно, и в настоящее время известен широкий круг веществ различной структуры, участвующих во взаимоотношениях растений и насекомых. Несколько примеров из оригинальных статей представлено в табл. 5.1. Другие примеры рассмотрены в обзорах Детье (Dethier, 1972) и Шунховена (Schoonhoven, 1968, 1972).

Можно отметить три общих положения. Во-первых, во взаимодействии растений и животных участвуют вторичные вещества почти всех классов. В таблице рассмотрены вещества по

Таблица 5.1. Вторичные вещества растений как пищевые аттрактанты

Классы и виды насекомых	Растение-хозяин	Химические аттрактанты	Источник данных
Тли			
<i>Brevicoryne brassicae</i>	<i>Brassica campestris</i> (капуста)	Глюкозинолаты: синигрин	van Emden, 1972
<i>Acyrtosiphon spartii</i>	<i>Sarothamnus scoparius</i> (ракитник)	Алкалоид: спартеин	Smith, 1966
Жуки			
<i>Agasioles</i> sp.	<i>Alternanthera phylloxeroides</i>	Флавоин: 6-метоксилутеолин-7-рамнозид	Zielske et al., 1972
<i>Diabrotica undecimpunctata</i>	<i>Citrullus lanatus</i> (дыня)	Тритерпеноиды: кукурбитацины	Chambliss, Jones, 1966
<i>Scolytus mediterraneus</i>	<i>Prunus</i> spp.	Флавоноиды: таксифолин, пиноцембрин, дигидрокемферол	Levy et al., 1974
<i>S. multistriatus</i>	<i>Ulmus europea</i> (вяз)	Флавоноид: катехин-7-ксилозид Тритерпеноид: лупеилцеротат	Doskotch et al., 1973
Бабочки			
<i>Papilio ajax</i>	<i>Foeniculum vulgare</i> (укроп)	Эфирные масла: разные	Dethier, 1941
<i>Pieris brassicae</i>	<i>Brassica campestris</i> (капуста)	Глюкозинолат: синигрин	Schoonhoven, 1968
Моли			
<i>Bombys mori</i>	<i>Morus nigra</i> (шелковица)	Флавоноиды и эфирные масла (табл. 5.2)	Hamamura et al., 1962
<i>Ceratomia catalpae</i>	<i>Catalpa</i> spp.	Иридоидные гликозиды: разные	Nayer, Fraenkel, 1963
<i>Serodes partita</i>	<i>Pappea capensis</i>	Квебрахитол	Hewitt et al., 1969
Долгоносики			
<i>Sitonia cylindricollis</i>	<i>Melilotus alba</i>	Кумарин	Akeson et al., 1960

крайней мере восьми различных типов. Во-вторых, особенно выделяются токсичные вещества и репелленты, например горькие кукурбитацины, ядовитый алкалоид спартеин, острый алилизотиоцианат горчичного масла и т. п. В-третьих, в большинстве случаев в качестве пищевого аттрактанта действует не одно вещество; число активных компонентов может достигать, например, четырнадцати, как при питании бражника катальпового.

Некоторые из отмеченных выше особенностей будут в дальнейшем рассмотрены более подробно в связи со спецификой

взаимодействия растение — насекомое. Особое внимание будет уделено тутовому шелкопряду, бабочке-капустнице и капустной тле, так как они наиболее изучены, и многие выявленные у них реакции поведения, несомненно, свойственны и другим насекомым.

2. Взаимодействие тутовый шелкопряд — шелковица

Благодаря способности вырабатывать ценную шелковую нить тутовый шелкопряд (*Bombix mori*) стал одним из наиболее полезных насекомых для человечества. В связи с этим на изучение его поведения и питания было затрачено больше времени и усилий, чем на изучение любого другого насекомого. С научной точки зрения представляет интерес тот факт, что шелкопряд питается исключительно листьями черной и белой шелковиц, *Morus nigra* и *M. alba*. В результате опытов, проведенных Хамамура (Hamamura et al., 1962), было выяснено, что эта крайняя специфичность поведения определяется рядом веществ, содержащихся в листьях. Эти вещества можно разделить на три группы: обонятельные аттрактанты, «факторы кусания» и «факторы проглатывания» (табл. 5.2). Каждая группа играет особую роль в пищевой реакции насекомых. В то время как некоторые из перечисленных соединений присутствуют во всех растениях, другие представляют вторичные компоненты, характерные только для растения-хозяина.

Обонятельные аттрактанты листьев шелковицы представляют собой смесь монотерпенов, которые оказывают первичное действие, привлекая гусениц насекомых благодаря способности последних воспринимать запах. Было показано, что гусеницы *Bombix* начинают чувствовать эти монотерпены, когда они находятся не дальше 3 см от листа; на этом расстоянии их чувство обо-

Таблица 5.2. Химические вещества листьев шелковицы, связанные с питанием тутового шелкопряда

Аттрактанты	Факторы кусания	Факторы проглатывания
Эфирные масла:	Флавоноиды:	Неорганические элементы:
Цитраль	Изокверцитрин	Силикаты
Терпинилацетат	Морин	Фосфаты
Линалилацетат	Терпеноиды:	Компоненты клеточной стенки:
Линалол	Ситостерол	Целлюлоза
β,γ-Гексенол	Сахара:	
	Сахароза	
	Инозитол	

нения проявляется сравнительно остро. Значение запаха как аттрактанта можно продемонстрировать, удалив хирургическим путем ротовые хеморецепторы насекомого. После их удаления насекомые сразу же теряют способность различать растения и начинают грызть почти любое растение, предложенное им.

Вторая группа соединений, определяющих питание тутового шелкопряда, относится к факторам кусания (табл. 5.2). Три из входящих сюда соединений — сахароза, инозитол и ситостерол — представляют незаменимые компоненты их рациона и для большинства насекомых играют роль пищевых стимуляторов. Два других соединения — морин и изокверцитрин — распространены не так широко и, очевидно, выполняют другие функции, не являясь существенными составляющими рациона. Эти два соединения наряду с эфирными маслами листьев составляют основу аттрактанта, привлекающего тутового шелкопряда к предпочитаемому им источнику пищи. В то время как один из этих флавоноидов, изокверцитрин (или кверцитин-3-глюкозид), довольно часто встречается в листьях покрытосеменных, другой, морин, обнаруживается почти исключительно в шелковице.

В силу своих структурных особенностей эти два соединения, очевидно, абсолютно необходимы насекомым; если их заменить в рационе на близкородственные соединения, то у насекомых исчезает пищевая реакция. Так, если кверцитин-3-глюкозид заменить 3-рамнозидом или 3-рутинозидом (рис. 5.1), включается рецептор, чувствительный к репеллентам, и насекомое отказывается есть. Заслуживает внимания тот факт, что такое сильное воздействие на поведение насекомых вызывает простое замещение в флавоноиде одного сахара (рамноза) на другой (глюкоза). Известны и другие примеры, когда изменение природы замещающего сахара резко изменяет пищевые достоинства флавоноида (Hogowitz, 1964). Обращение вкусовых свойств можно видеть и на примере других простых молекул. Так, аминокислота L-аланин $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$ представляет собой стимулятор питания для кукурузного мотылька; в то же время структурно близкий ей изомер β -аланин $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ является детергентом (Beck, 1960).

Конечная стадия питания тутового шелкопряда состоит в проглатывании пищи, и на этой стадии необходимые стимулы насекомое получает от довольно обычных соединений, таких, как целлюлоза, в большом количестве содержащаяся в клеточных стенках растений, а также минеральные элементы, силикаты и фосфаты. Эти вещества поставляют «массу», необходимую для пищеварительного тракта насекомых и подобную «грубым кормам», обязательно присутствующим в рационе млекопитающих.

Монофагия, проявляемая тутовым шелкопрядом при питании листьями шелковицы, косвенно свидетельствует о том, что боль-

шинство других растений и, следовательно, их вторичные соединения вредны для этого насекомого. Убедительная иллюстрация чувствительности тутового шелкопряда к таким вторичным соединениям была недавно продемонстрирована в опытах Джон-

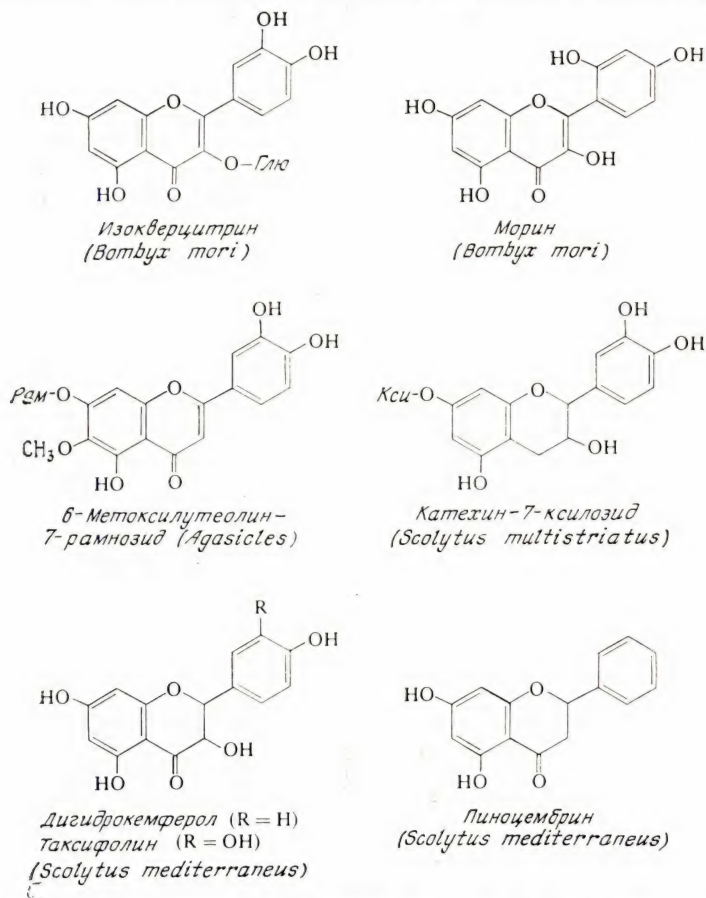


Рис. 5.1. Флавоноиды — пищевые аттрактанты насекомых. Глю — глюкоза, Рам — рамноза, Кси — ксилоза.

са и сотр. (Jones et al., 1981). Они показали, что 2-фуральдегид, одно из летучих соединений кипариса болотного (*Taxodium distichum*), ингибирует рост и токсичен в концентрации всего лишь 1 ч. на млн. Это открытие хорошо объясняет наблюдавшийся в XVIII столетии крах шелковой промышленности, которую американские колонисты пытались развивать в штате Джорджия. Производство шелка шло удовлетворительно, пока гусеницы не

были перенесены в новые червоводни, построенные из древесины болотного кипариса. После этого производство пришло в упадок, из которого оно уже не смогло выйти.

Ингибирование роста гусениц тутового шелкопряда, вызванное 2-фуральдегидом в такой низкой концентрации, очевидно, хотя бы отчасти определяется непрямым действием кишечной микрофлоры. Известно, что 2-фуральдегид обладает высокой бактерицидной активностью. Ингибирование роста насекомых в данном случае вызвано уменьшением вклада микроорганизмов в питание и пищеварение. Такое же явление наблюдали и у других насекомых, следовательно, при оценке детеррентного действия веществ растительного происхождения на питание насекомых необходимо учитывать роль эндосимбиотической микрофлоры (см. также разд. IV).

3. Глюкозинолаты крестоцветных как пищевые аттрактанты

Возможность превращения репеллента в аттрактант лучше всего доказана на примере поведения насекомых — вредителей крестоцветных. Особенно детально изучены бабочка-капустница (*Pieris brassicae*), капустная тля (*Brevicoryne brassicae*) и блошка *Phyllotreta* sp. Закономерности, установленные для этих насекомых, очевидно, верны и для других вредителей семейства крестоцветных.

У этих насекомых репеллентами, роль которых изменилась на противоположную, являются горчичные масла с острым запахом. Летучие масла присутствуют в растениях в связанной форме в виде тиоглюкозидов (названных глюкозинолатами) и освобождаются в результате ферментативной реакции под действием фермента мирозиназы, который присутствует в листьях крестоцветных наряду с глюкозидами. У крестоцветных обнаружен целый ряд глюкозинолатов; один из наиболее изученных среди них — преобладающий в капусте синигрин. В результате гидролиза и химической перегруппировки синигрина, согласно реакции, изображенной на рис. 5.2, выделяется горчичное масло — аллилизотиоцианат. Как минорные компоненты в этой реакции образуются тиоцианат и нитрил.

Аллилизотиоцианат — острое, с едким вкусом действующее начало горчицы — является репеллентом для большинства животных, хотя в малом количестве используется человеком как приправа к пище. Это соединение не просто репеллент, но и токсичное вещество, что было продемонстрировано Эриксоном и Фини (Erickson, Feeny, 1974). Так как насекомые обычно отказываются поедать синигрин, эти авторы давали его гусеницам парусника (*Papilio polyxenes*) путем инфильтрации в одно

из привычных для этих бабочек растений, а именно сельдерей, в виде 0,1%-ного раствора (в расчете на сухой вес листа). При этом концентрация синигрина в сельдерее стала примерно такой же, как в крестоцветных, и этого оказалось достаточно, чтобы вызвать 100%-ную смертность гусениц. Авторы пришли к выводу, что в растениях капусты синигрин выполняет функцию защиты от насекомых, обычно не использующих в пищу растения этого семейства.

Тот же синигрин может играть роль положительного стимула питания для бабочки-капустницы и капустной тли, что показано

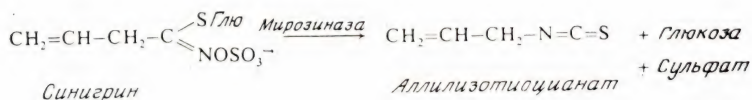


Рис. 5.2. Ферментативное выделение аллилизотиоцианата из синигрина.

в ряде опытов (Dethier, 1972). Так, гусеницы бабочки-капустницы можно содержать на искусственно приготовленном корме, если в него входит горчичное масло (или глюкозинолаты). Гусеницы могут расти и на корме без горчичного масла, если начать давать его сразу же после вылупления. Однако даже в этом случае добавка глюкозинолатов немедленно увеличивает потребление пищи на 20%. Зависимость гусеницы от этого стимулятора питания убедительнее всего показана в опытах с насекомыми, с самого начала кормящимися на листьях капусты. Если таких гусениц перевести на искусственно приготовленный корм без синигрина, они отказываются есть и погибают, но не принимают корм, в котором нет вещества, ставшего для них незаменимым аттрактантом. Значение синигрина для *Pieris brassicae* показано на особях, находящихся на других стадиях жизненного цикла. Например, для взрослых самок это же вещество служит стимулятором откладывания яиц. Его эффективность была продемонстрирована в опытах, в которых бабочки откладывали яйца на кусок фильтровальной бумаги, предварительно погруженный в раствор синигрина.

Капустную тлю также привлекает в капусте синигрин. Хотя тля очень специфично приспособлена к крестоцветным, ее можно заставить питаться другими растениями, например бобами *Vicia faba*, если ввести в их листья раствор синигрина. Факторы из листьев капусты, контролирующие питание тлей, были изучены ван Эмденом (van Emden, 1972). Он пришел к выводу, что контроль за поведением тлей осуществляется преимущественно с помощью двух факторов — концентрации синигрина и соотношения свободных аминокислот в листьях.

Синигрин привлекает тлей к растению-хозяину, когда они начинают захватывать новые места обитания. Они садятся на любое растение, погружают в него свой сосущий стилет и, если не находят синигрина, немедленно улетают прочь в поисках незаменимого стимулятора. Опустившись на растение-хозяина, они ищут наиболее подходящий для питания участок, также руководствуясь наличием синигрина. Молодые листья капусты отличаются очень высоким содержанием синигрина, настолько высоким, что тли избегают питаться этими тканями. Они предпочитают поедать взрослые листья со средним содержанием синигрина, тогда как стареющих растений избегают. В последнем случае они улетают не из-за низкого содержания синигрина, а из-за измененного соотношения аминокислот, в особенности из-за того, что в более старых листьях содержится *inter alia* повышенное количество γ -аминомасляной кислоты. Изменение содержания этой и других аминокислот, очевидно, улавливается тлями.

Таким образом, тли обладают высокой чувствительностью к химическому составу растений: к стимулятору питания, его концентрации и составу питательных веществ, особенно к соотношению аминокислот. Определение ван Эмдена (*van Emden*, 1972): «тли — настоящие фитохимики» — очень точно характеризует этих разборчивых в еде насекомых.

Глюкозинолаты служат стимуляторами питания и для других насекомых, паразитирующих на крестоцветных. При этом почти все они оказывают предпочтение определенным видам этого семейства, а некоторые даже являются монофагами. Следовательно, должны быть и другие факторы, определяющие выбор растения. Частично за это ответственны глюкозинолаты, которые различаются у растений в пределах семейства. Однако в настоящее время убедительно показано, что и другие вторичные соединения крестоцветных оказывают влияние на выбор предпочитаемой пищи. Кроме того, может происходить взаимодействие глюкозинолатов с другими стимуляторами питания или с вредными веществами, а именно с детеррентами. И то, и другое хорошо показано в недавно проведенных опытах с листоедами рода *Phyllotreta*, которые кормятся на крестоцветных и часто являются вредителями сельскохозяйственных растений.

Первая из упомянутых ситуаций наблюдается у монофага, листоеда *Phyllotreta armoracea*, который кормится только на растениях хрена *Armoracia rusticana*. Выбор пищи этими жуками, очевидно, контролируется с помощью общего стимулятора, синигрина, и двух специфических для вида стимуляторов — гликозидов флавонолов кемферола и кверцетин-3-ксилозилгалактозида (*Nielsen et al.*, 1979). В детерминировании питания важная роль скорее всего принадлежит дисахариду, так как

другие гликозиды этих же флавонолов представляют собой менее эффективные стимуляторы. Сходные результаты были получены при изучении действия на пищевое поведение гусениц *Bombix mori* различных гликозидов флавонолов (см. предыдущий раздел). Эти 3-ксилозилгалактозиды, очевидно, специфичны для хрена; они не обнаружены ни в одном из родственных крестоцветных, которых можно было бы рассматривать как потенциальных растений-хозяев. Эффективность этих стимуляторов была подтверждена в лабораторных опытах, когда при смешивании их с синигрином наблюдали синергизм в их действии на *P. armoracea*.

Вторая ситуация наблюдалась у олигофага *Phyllotreta nemorum*, который охотно кормится на редисе и репе, но избегает поедать листья *Iberis amara*. Это не удивительно, и отказ, вероятно, связан с наличием у этого растения ингибиторов питания, идентифицированных как кукурбитацины (Nielsen et al., 1977). Кукурбитацины известны как токсины с горьким вкусом, часто встречающиеся в семействе тыквенных (Cucurbitaceae), но очень редко — у крестоцветных. Для насекомых, которые кормятся на тыквенных, они служат пищевыми аттрактантами (см. разд. IV.3). Несомненно, что кукурбитацины Cucurbitaceae и глюкозинолаты Cififegae выполняют одинаковую функцию: они представляют собой ингибиторы для неадаптированных видов насекомых и стимуляторы — для адаптированных. Виды растений любого из этих семейств, содержащие оба токсина, например *Iberis amara*, получают таким образом то преимущество, что они избегают нападения адаптированных видов насекомых.

Можно было предположить, что другие крестоцветные «заимствуют» ингибиторы питания из растений других семейств покрытосеменных. Действительно, сердечные гликозиды — специфические токсины с горьким вкусом, характерные для сем. Asclepiadaceae и Aprocupaseae (гл. 3), — были найдены у двух родов крестоцветных, *Chieranthus* и *Erysimum*. Показано, что жуки видов *P. undulata* и *P. tetrastigma* отказываются кормиться на этих растениях из-за присутствия в их тканях сердечных гликозидов (Nielsen, 1978). Однако защитное действие этих ингибиторов ограничено. *P. nemorum*, отказывающаяся поедать *Iberis amara* (см. выше), охотно кормится на *Cheiranthus* и в лабораторных, и в полевых условиях. Это сложное взаимодействие между блошками и их растениями-хозяевами вызывает в памяти старый афоризм: «one man's meat is another man's poison» (т. е. что для одного хорошо, для другого плохо). Лучшее всего подвести итог сказанному следующим образом: хотя все листоеды с удовольствием используют горчицу для питания, они очень точно отличают одни горькие вещества от других.

4. Другие пищевые аттрактанты

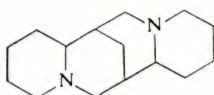
Как мы уже говорили, главными аттрактантами для тутового шелкопряда являются эфирные масла и флавоноиды, а для бабочки-капустницы и капустной тли — глюкозинолат синигрин. Это не исключительные случаи; практически любому вторичному соединению (табл. 5.1) предназначена роль стимулятора питания в определенном взаимодействии растение — насекомое. Так, ядовитый алкалоид спартеин действует как стимулятор при кормлении тлей на *Sarothamnus scoparius*. Тли умеют выискивать на растении место для кормления с наиболее высокой концентрацией спартеина. Так, они начинают поедать весной молодые побеги и в течение лета, по мере прохождения растением жизненного цикла, перемещаются на цветочные почки и на стручки в соответствии с содержанием спартеина (Smith, 1966). В этом случае также (см. выше, с. 157) оказалось возможным перевести тлей на питание растением *Vicia faba* путем введения в его листья раствора спартеина.

Эфирные масла, действующие как стимуляторы через органы обоняния тутового шелкопряда, кормящегося на листьях шелковицы, возможно, выполняют ту же роль для многих других насекомых-олигофагов при их приближении к излюбленному растению-хозяину. Опыты с гусеницами махаона, которые кормятся исключительно на представителях семейства зонтичных, показали, что они очень чувствительны по крайней мере к восьми различным компонентам эфирных масел зонтичных. Помимо моно- и сесквитерпенов эфирные масла зонтичных часто содержат ароматические фенилпропаноиды, которые так же летучи и физиологически активны. Несомненно, эти фенилпропаноиды (рис. 5.3) выполняют определенные функции как пищевые аттрактанты, хотя необходимо еще провести более детальное изучение их роли. Одна из этих кислот, метилизоэвгенол, встречается в листьях моркови и, возможно, служит пищевым аттрактантом для морковной мухи (Städler, личное сообщение). Другую, миристицин, находят в плодах, листьях и корнях многих зонтичных (Harborne et al., 1969). Она известна способностью вызывать галлюцинации у людей и может служить аттрактантом для некоторых бабочек, кормящихся исключительно на Umbelliferae. Свойства миристицина как репеллента насекомых установлены в опытах Лихтенштейна и Касиды (Lichtenstein, Casida, 1963).

На поведение насекомых влияют и другие терпеноиды. Сложные взаимоотношения существуют между катальповым бражником и *Catalpa* (Bignoniaceae), листьями которой он питается. В привлечении насекомого участвует смесь из пятнадцати иридоидных гликозидов, в том числе каталпол (рис. 5.3). Интерес-

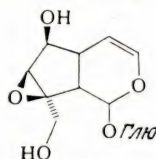
но, что близкий ему по структуре монотерпеновый лактон — непеталактон, встречающийся в родственном семействе (Labiatae) у *Nepeta cataria*, служит обонятельным аттрактантом для домашней кошки (*Felis domestica*). Таким образом, молекулы одного типа могут быть стимуляторами обоняния как при взаимодействии растение — насекомое, так и при взаимодействии растение — млекопитающее.

АЛКАЛОИД



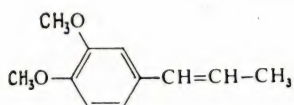
Спартеин
(*Acyrtosiphon spartii*)

ИРИДОИД

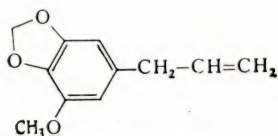


Камаллал
(*Ceratonia catalpa*)

ФЕНИЛПРОПАНОИДЫ



Метилизавгенол
(*Psila rosae*)



Миристицин
(*Papilio ajax*?)

Рис. 5.3. Структура некоторых типичных аттрактантов насекомых.

Наконец, следует упомянуть о флавоноидах как пищевых аттрактантах, синтезируемых другими растениями помимо шелковицы. В эту группу входит целый ряд активных соединений (рис. 5.1). Так, жуки *Agasicles* привлекаются к очереднопольнику филосеровому (*Alternanthera phylloxeroides*) особым флавоном, 6-метоксилутеолин-7-рамнозидом, а ильмового короеда привлекает к коре вяза флавонол (+)-катехин-7-ксилозид. Это соединение, растворенное в клеточном соке, действует совместно с тритерпеноидом — лупеилцеракатом, который, очевидно, находится на поверхности коры. Интересно, что флавононы, по-видимому, служат пищевыми аттрактантами для другого жука, кормящегося на коре плодовых деревьев из рода *Prunus* (табл. 5.1). В этом случае активны три соединения: таксифолин, пиноцембрин и дигидрокемферол. Как ни странно, четвертый флаванон коры — нарингенин (5, 7, 4'-тригидроксифлаванон) — не проявляет активности.

IV. Вторичные вещества как пищевые детерrentы

1. Пяденица зимняя и танины листьев дуба

Несколько типичных примеров действия вторичных веществ как детерrentов при питании насекомых, о которых уже упоминалось раньше в этой главе, дано в табл. 5.3. Как и в случае аттрактантов, это могут быть вещества любого типа, от терпеноидов и алкалоидов до хинонов и флавоноидов. К наиболее важным средствам защиты покрытосеменных от поедания растительноядными животными относятся соединения последнего класса. Особое значение имеют танины растений, широко распространенные в листьях древесных растений в относительно высокой концентрации. Имеются две группы танинов: водорастворимые и конденсированные. Водорастворимые танины — это производные простых фенольных кислот, таких, как галловая кислота и ее димер, гексагидроксидифеновая кислота, связанные с сахаром — глюкозой. Конденсированные танины имеют большую молекулярную массу и представляют собой олигомеры, образовавшиеся при конденсации двух или большего числа гидроксифлаванолольных единиц. Некоторые типичные структуры танинов изображены на рис. 5.4.

Таблица 5.3. Вторичные вещества растений как пищевые детерrentы

Классы и виды насекомых	Растение-хозяин	Химический репеллент	Ссылка
Муравьи <i>Atta cephalotes</i>	<i>Citrus</i> (плоды)	Монотерпен: лимонен	Cherrett, 1972
Жуки <i>Leptinotarsa decemlineata</i>	<i>Solanum demissum</i>	Алкалоид: демиссин	Sturchkow, 1959
<i>Monochamus alternatus</i>	<i>Pinus densiflora</i>	Углеводород: этан	Sumimoto et al., 1975
<i>Scolytus multistriatus</i>	<i>Carya ovata</i>	Хинон: юглон	Gilbert et al., 1967
<i>Heliothis zea</i>	<i>Gossypium barbadense</i> (хлопчатник)	Терпеноид: госсипол Флавононды: кверцетингликозиды	Shaver, Lukefahr, 1969
Моли <i>Operophtera brumata</i>	<i>Quercus robur</i> (дуб)	Флавоноид: танины	Feeny, 1970
<i>Spodoptera ornithogallii</i>	<i>Vernonia glauca</i>	Сесквитерпеновый лактон: глауколид А	Burnett et al., 1974

Таннины обладают способностью дубить кожи животных при выделке кож: они соединяются с белками, часто необратимо, связываясь с их функциональными группами. Такое связывание (его значение станет ясно позднее) предохраняет белки от действия трипсина и других пищеварительных ферментов. Вторая особенность таннинов, связанная с их способностью к дублению, заключается в том, что они имеют вяжущий вкус, вы-

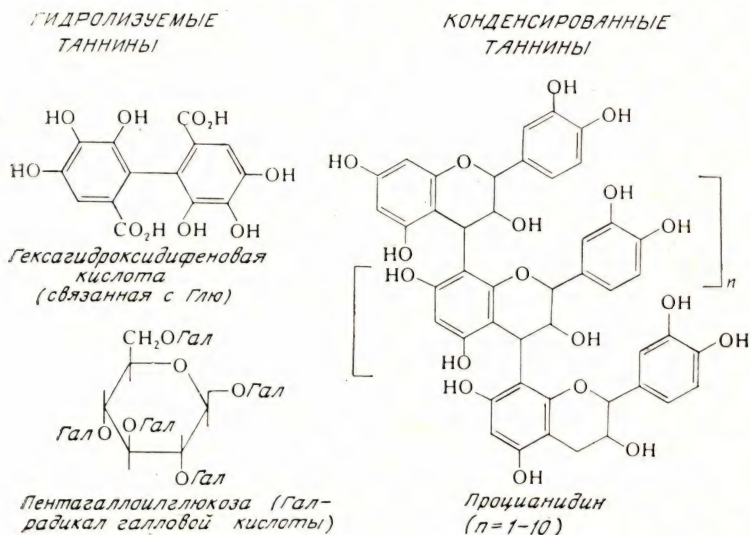


Рис. 5.4. Преобладающие таннины дуба.

зывающий раздражение языка. Это делает их репеллентами для высших животных, птиц, пресмыкающихся и, возможно, насекомых (с. 192).

Значение таннинов в контролировании питания гусениц пяденицы зимней на деревьях дуба было установлено в работах Фини (Feeny, 1970). Его заинтересовало странное поведение этих гусениц, которые охотно поедают листья дуба весной, но неожиданно в середине лета перестают кормиться на дубе и в поисках пропитания переходят на другие деревья. Для объяснения такого поведения Фини сравнил листья дуба весной и в июне по их питательной ценности, но не нашел видимых различий. Это нельзя было объяснить и факторами окружающей среды, например усилением истребления этих насекомых птицами. Действительное различие выявилось только при измерении содержания таннинов (рис. 5.5). Резкое повышение содержания

таннинов наблюдалось как раз в период, когда гусеницы прекращали поедать листья.

С помощью хроматографии были показаны (рис. 5.6) различия не только в количественном, но и в качественном содержании таннинов. Взросление листьев сопровождалось увеличением числа компонентов фракции таннинов. В то время как водорастворимые таннины присутствовали в листьях и в апреле, и в

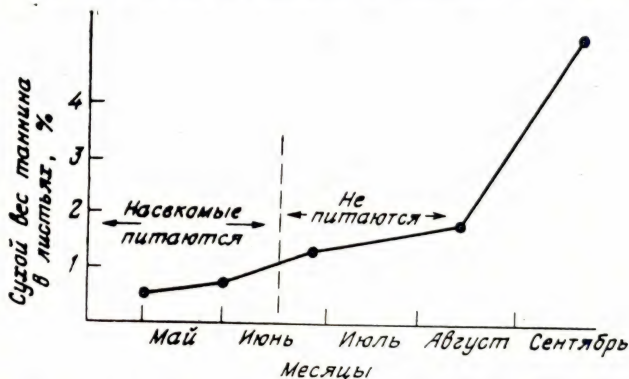


Рис. 5.5. Корреляция между содержанием таннинов и пищевым поведением насекомых на дубе.

июне, значительное количество конденсированных таннинов появлялось только в более старых листьях.

Непосредственной причиной изменения поведения пяденицы зимней скорее всего послужило увеличение степени репеллентности листьев благодаря вяжущему вкусу таннина. Однако за этим стоит более глубокая причина, заключающаяся в изменении питательной ценности белков листа. Как только гусеница отгрызает кусок листа дуба, таннины и белки, в целом листе находящиеся в различных компартментах, смешиваются и белки образуют комплексы или даже подвергаются дублению. По мере увеличения содержания таннинов в течение сезона таким образом связывается все большее количество белка. Это приводит, как было уже указано, к снижению перевариваемости белка, т. е. его способности гидролизываться под действием трипсина до свободных аминокислот в теле насекомого.

Итак, таннины, образующиеся в тканях листьев дуба, благодаря тому что они изменяют питательную ценность белков, являются серьезным препятствием для поедания листьев насекомыми. Следует также отметить, что таннины сильнее всего ингибируют способность белков к перевариванию при низких рН (4,2) и меньше при высоких рН. Существенно, что в кишеч-

нике гусеницы пяденицы зимней рН достигает 9,2, и это высокое значение рН может быть следствием адаптации, в результате чего увеличивается количество азота, которое насекомое может извлечь из комплекса белок — таннин.

Не исключено, что ситуация, наблюдаемая у пяденицы зимней, характерна и для других насекомых, кормящихся на дубе. Если в начале июня на деревьях дуба было зарегистрировано

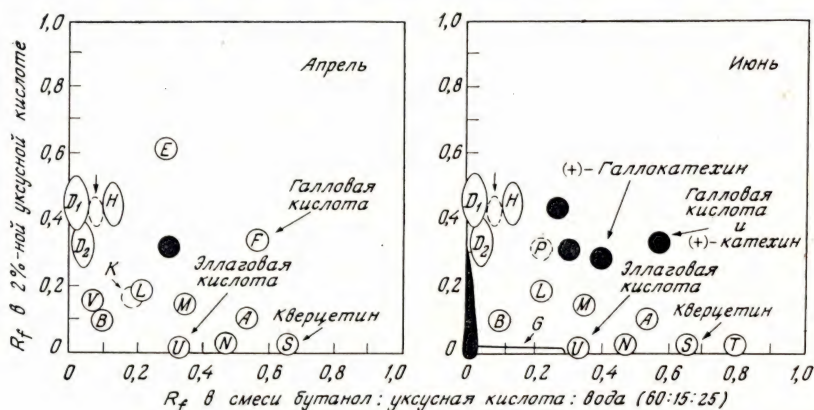


Рис. 5.6. Хроматограммы таннинов листьев дуба, сделанные в апреле и июне.

по крайней мере 110 видов *Lepidoptera*, то в середине августа на тех же деревьях было найдено только 65 из них. Более того, в этот же период численность насекомых на дубах резко падает. В то время как определяющим фактором этих взаимоотношений является увеличение содержания таннинов, имеет значение также увеличение жесткости листьев. Несомненно, деревья в ответ на хищническое поведение насекомых, чтобы избежать полной дефолиации, продуцируют возрастающие количества таннина. Деревья также отвечают на нападение насекомых образованием «ивановых побегов», и к концу июня восстанавливается фотосинтезирующая поверхность. Таким образом, в течение летних месяцев деревья обеспечивают достаточно активный фотосинтез и запасают энергетический материал к зиме.

Взаимоотношения листья дуба — пяденица зимняя можно рассматривать как необычную форму симбиоза. Этот термин можно здесь применить, поскольку деревья дуба живут очень долго и насекомые, живущие на нем, в какой-то мере приспособливаются к его вторичным соединениям, выступающим в роли детеррентов. Фини (Feeny, 1976) считает, что между долгоживущими древесными растениями, такими, как дуб, и однолетника-

ми, например крестоцветными, существуют различия в стратегии химической защиты. Долгоживущие растения он обозначает как «видимые», так как насекомые их легко находят и они не могут избежать нападения. Они используют для защиты синтез в больших количествах танинов, служащих репеллентами для большинства насекомых. Напротив, травы с коротким жизненным циклом он называет «невидимыми», так как они могут легко избегать нападения насекомых. Их химическая защита заключается в синтезе специфических соединений (глюкозинолатов или алкалоидов), образующихся в небольшом количестве. Насекомые сравнительно легко проводят детоксикацию этих соединений. Вышеуказанная гипотеза основана на изучении взаимоотношений листья дуба — пяденица и крестоцветные — бабочки. Однако, чтобы сделать вывод об универсальности этой гипотезы, требуется провести более широкое изучение взаимоотношений других пар.

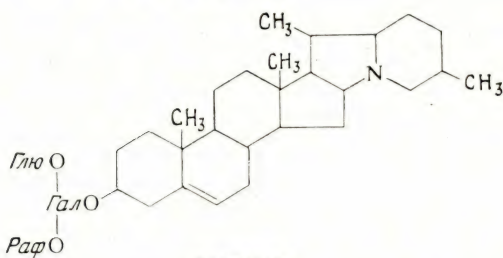
2. Колорадский жук и алкалоиды *Solanum*

Колорадский жук (*Leptinotarsa decemlineata*) с ярким желто-черным рисунком — хорошо известный и опасный вредитель картофеля. Он широко распространен в Северной Америке и континентальной Европе, но отсутствует в Англии. Повреждая листья, он может быть причиной серьезной потери урожая картофеля. В связи с этим при выведении сортов картофеля одной из важных задач является поиск форм, устойчивых к колорадскому жуку. Устойчивые формы первоначально были найдены не среди линий культурного картофеля, а среди родственных диких видов *Solanum* из Южной Америки, образующих клубни. Особенно устойчивым оказался *S. demissum*. Было показано, что устойчивость обеспечивает стероидный алкалоид, получивший название «демиссин». Хотя по структуре демиссин довольно близок к соланину, преобладающему алкалоиду культурного растения *S. tuberosum*, очевидно, он отличается от последнего настолько, что предотвращает нападение насекомых (рис. 5.7).

На репеллентную активность был проверен целый ряд алкалоидов других представителей рода *Solanum*, и было установлено, что между структурой молекулы и ее способностью быть репеллентом существует корреляция. Для проявления репеллентности необходимы три основные особенности структуры демиссина: 1) присутствие тетрасахарида в положении 3, 2) присутствие в качестве одного из компонентов тетрасахарида ксилозы, 3) отсутствие двойной связи в положении $\Delta 5$. Если, как в соланине, в положении 3 находится трисахарид, утрачена ксилоза или имеется двойная связь в положении $\Delta 5$, вещество теряет свойства репеллента. Главный алкалоид томатов и некоторых

форм картофеля, томатин, как и демиссин, содержит тетрасахарид с ксилозой и не обладает $\Delta 5$ -двойной связью. Это соединение является таким же активным репеллентом, как и демиссин. Инфильтрация листьев картофеля раствором томатина в концентрации 2 мМ/кг на 50% снижает степень поедания их жуком; если же томатин ввести в концентрации 3 мМ/кг, то это

БЕЗВРЕДНЫЕ



Соланин
(алкалоид *Solanum tuberosum*)

РЕПЕЛЛЕНТЫ

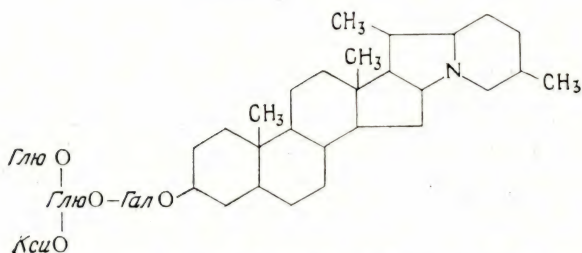


Рис. 5.7. Структура алкалоидов *Solanum*, действующих на пищевое поведение колорадского жука.

приводит к 100%-ной гибели личинок. Таким образом, как и большинство других пищевых детеррентов, томатин оказывает токсическое действие на нападающих животных.

Интересно, что отпугивающая активность по отношению к жукам в большой степени зависит от структуры соединения и даже незначительные изменения в какой-нибудь части молекулы могут привести к полной потере активности. Возможно, это происходит потому, что детеррент действует на насекомое на мембранном уровне, вероятно влияя на адсорбцию из листьев картофеля фитостеролов, необходимых жуку для синтеза экдизона (с. 133). Так как алкалоиды *Solanum* сами представляют собой

стероиды, не исключено также, что они непосредственно блокируют биосинтез экидионов.

Сведения о свойствах демисина как детеррента, несомненно, представляют практическую ценность, так как опыты по скрещиванию *S. demissum* и *S. tuberosum* могут привести к выведению картофеля, устойчивого к нападению жуков. Действительно, такая программа была осуществлена и были получены растения картофеля, не подвергающиеся нападению колорадского жука. Другой вопрос — насколько долго эта устойчивость сохранится в полевых условиях, так как вполне возможно, что жуки адаптируются к демисину и смогут осуществлять его детоксикацию с образованием безвредных соединений. В таком случае колорадский жук снова начнет размножаться и нападать на незащищенный картофель.

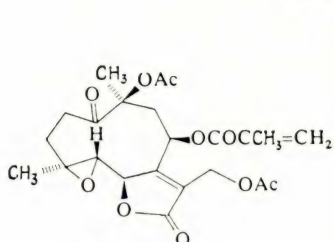
3. Другие пищевые детерренты

За исключением двух примеров, рассмотренных в разд. IV.1 и IV.2, нам неизвестны другие случаи подробного изучения детеррентов, и большая часть наших современных представлений основана на ограниченном числе наблюдений. У муравьев-листорезов видов *Atta cephalotes* и *A. octospinosus* пищевое поведение осложняется симбиозом этих насекомых с колониями грибов и тем, что они не используют листья в пищу непосредственно (Cherrett, 1972). Муравьи-листорезы в связи с этим могут позволить себе поиск новых источников пищи, и, возможно, этим определяются их привычки насекомых-полифагов. Создается впечатление, что на них не действует большинство вторичных соединений; правда, они редко используют растения, содержащие млечный сок. Муравьи также избегают старых листьев, по-видимому, из-за высокого содержания в них танина. В лабораторных опытах показано, что монотерпен лимонен из наружной кожуры (флаведо) грейпфрута отпугивает *Atta cephalotes*, но, вероятно, это особое явление связано с тем, что во флаведо масло находится под некоторым давлением. Во всяком случае, нет доказательств, что и в полевых условиях муравьи избегают грызть листья цитрусовых из-за высокого содержания в них монотерпенов.

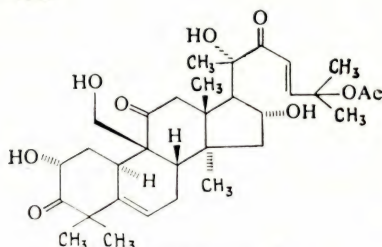
Насколько эффективны монотерпены в качестве пищевых репеллентов, в общем, не ясно, хотя как мы уже отмечали (гл. 4, разд. VI), при изменении соотношения α -пинен/ β -пинен в смолистых выделениях сосны питание некоторых сосновых короедов может лимитироваться. Однако эти влияющие через органы обоняния соединения действуют не на всех жуков. В случае *Monochamus alternatus*, который кормится иглами сосны, активным репеллентом служит газ этан, а не те пять монотерпе-

нов, которые одновременно присутствуют в их летучих выделениях. Замечательно, что столь простое соединение, как этан C_2H_6 , чрезвычайно эффективно. Всего лишь 0,60 мкл газа обра-

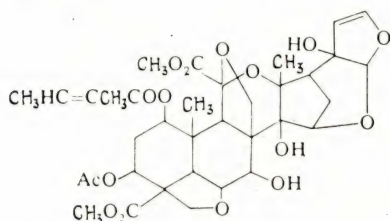
ТЕРПЕНОИДЫ



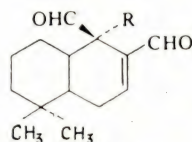
Глауколид А
(*Spodoptera ornithogallii*)



Кукурбитацин А
(*Diabrotica undecimpunctata*)

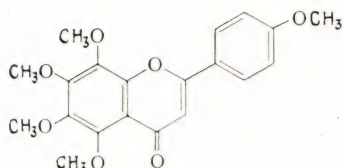


Азадирахтин
(*Schistocerca gregaria*)

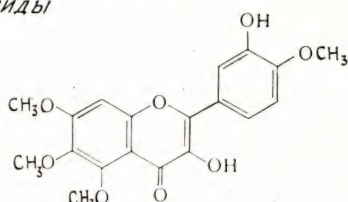


Полигодиял, R = H
Варбурганал, R = OH
(*Spodoptera littoralis*)

ФЛАВОНОИДЫ



Тангеретин
(у насекомых,
питающихся *Citrus*)



Званторетин
(у насекомых,
нападающих на *Compositae*)

Рис. 5.8. Некоторые пищевые детерrentы насекомых.

зуется на 1 г сосновых иголок, но этого достаточно, чтобы вос-
препятствовать их поеданию (Sumimoto et al., 1975).

Высшие терпеноиды (рис. 5.8) во многих случаях, несомнен-
но, играют роль детерrentов. Глауколид А — сесквитерпеновый
лактон из *Vernonia* — может ограничивать поедание этого слож-

ноцветного не только совкой *Spodoptera ornithogallii* (табл. 5.3), но и другими насекомыми, которые пытаются на нем кормиться. Глауколид А проявляет активность в концентрации 0,1—1%. Есть основания думать, что другой сесквитерпеновый лактон, ксантумин из *Xanthium canadense* (Kawazu et al., 1979), также является активным антифидантом. Накапливается все больше данных о том, что нелетучие терпеноиды растений, препятствующие поеданию растений насекомыми, в то же время ингибируют рост и развитие личинок насекомых. Например, Эллигер и др. (Elliger et al., 1976) обнаружили, что присутствующие в цветках подсолнечника *Helianthus annuus* два дитерпена, кауреловая и трахилобановая кислоты, угнетают рост или даже вызывают гибель личинок некоторых Lepidoptera. Более того, существует корреляция между содержанием дитерпеновых кислот в отдельных сортах подсолнечника и их устойчивостью к огневке подсолнечниковой *Homoeosoma electellum*. В лабораторных условиях ингибирование роста личинок этими двумя кислотами может быть частично снято добавкой в корм холестерина. Это позволяет предположить, что действие дитерпеновых кислот накладывается на гормональные процессы, прежде всего, вероятно, на синтез экдизонов (см. гл. 4).

Наиболее горькими и неприятными на вкус тритерпеноидами растений являются, очевидно, кукурбитацины (около двадцати тетрациклических тритерпенов), встречающиеся в огурцах и других представителях Cucurbitaceae. Они служат аттрактантами для листоеда *Diabrotica*, но оказываются репеллентами для большинства других насекомых. Например, когда листоедам предложили на выбор горькие и негорькие плоды, они выбрали почти исключительно (в отношении 11:1) горькие плоды. Напротив, пчелы *Apis mellifera*, поставленные перед таким же выбором, предпочли, и это неудивительно, плоды, лишенные кукурбитацина (в отношении 1:7).

Другой известный антифидант терпеноидной природы, азадирахтин, был открыт благодаря неоднократным наблюдениям, что азадирахта, *Azadirachta indica* (Meliaceae), растущая в Африке, никогда не поедается пустынной саранчой (*Schistocerca gregaria*). Его действующее начало выделил и охарактеризовал Наканиси (Nakanishi, 1975), который установил сложную химическую структуру азадирахтина (рис. 5.8). Более простой сесквитерпеноидный антифидант — варбурганал — был выделен из коры восточноафриканских деревьев *Warburgia stuhlmannii* и *W. ugandensis* (Kubo et al., 1976). Варбурганал нельзя считать репеллентом такого общего действия, как азадирахтин. Он действует на «походных червей», но не является детеррентом для саранчи. Интересно, что соединение, препятствующее поеданию *Warburgia*, имеет «пряный» вкус для человека. Способно ли на-

секомое воспринимать этот вкус и, как следствие, воздерживаться от поедания этих растений, остается пока невыясненным.

Одну из групп вторичных соединений, ограничивающих поедание растений, составляют различные флавоны и флавонолгликозиды, которые накапливаются в листьях большинства покрытосеменных. Особенно интенсивно они синтезируются в травянистых растениях и, вероятно, заменяют в них, по крайней мере частично, конденсированные танины, которые так характерны для древесных покрытосеменных (Harborne, 1972). Токсичность обычных флавонолгликозидов, таких, как рутин или изокверцитрин, в отношении некоторых насекомых, кормящихся на растениях хлопчатника или табака, уже была отмечена (табл. 5.3). Токсичность флавоноидов может быть усилена дополнительным замещением гидроксильной и (или) оксиметильной групп молекулы. Соединения, основу структуры которых составляют 6-гидроксилутеолин или кверцетегетин, широко распространены в листьях многих семейств Tubiflorae, особенно Compositae. Эти соединения представляют опасность для поедающих их млекопитающих. Это следует из сообщения о летальном действии флавона тангеретина на новорожденных крыс и о токсичности флавонола епаторетина из листьев *Eupatorium* (Stout et al., 1964; Kipchan et al., 1969). Можно думать, что эти флавонолы очень опасны и для насекомых. Существуют предварительные данные, что некоторые из них эффективно ингибируют рост личинок табачной совки (Elliger et al., 1980).

Более специализированный способ защиты растений от насекомых состоит в образовании на поверхности листьев железистых волосков, или трихом, в которых концентрируются вторичные соединения. Токсины трихом могут освобождаться в тот момент, когда насекомое садится на растение или когда оно начинает есть его. В обоих случаях это предотвращает обгрызание насекомым растения. Одним из таких растений, на листьях которого развиваются трихомы, является культурный томат. В его листьях присутствует детеррент — алифатический кетон 2-тридеканон $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COCH}_3$. Было показано, что это соединение токсично для некоторых потенциальных вредителей, в том числе для листовертки *Arthips argyrospilus*, табачного бражника *Manduca sexta* и тлей.

Этот же кетон был неожиданно обнаружен среди веществ химической защиты термитов и гусениц, следовательно, его используют для защиты не только растения, но и насекомые. Интересно, что в трихомах культурного томата 2-тридеканон находится в низкой концентрации; в трихомах его дикого родственника *Lycopersicon hirsutum* f. *glabratum* концентрация кетона значительно выше (Williams et al., 1980). Очевидно, это еще один пример, когда в процессе одомашнивания и разведения

растения невольно теряют полезные свойства, обеспечивающие им защиту от насекомых.

Другой компонент, содержащийся в трихомах томатов, представляет собой флавонолгликозид — рутин. Следует отметить, что в трихомах концентрируется около трети общего содержания фенолов в листьях. Более того, рост гусениц вредителя томатов, совки, в значительной степени ингибируется добавкой рутина в искусственно приготовленный корм (Isman, Duffey, 1980). Таким образом, накапливая ряд токсинов в трихомах, растение способно отпугивать многих насекомых.

Другие примеры наличия детеррентов, отпугивающих насекомых, можно найти в двух обзорах: Бека и Риса (Beck, Reese, 1979), рассматривающих прежде всего вопросы питания, и Родеса и Кейтса (Rhoades, Cates, 1976), обсуждающих аспекты токсического действия. Дополнительную информацию можно также получить из книги Розенталя и Янцена (Rosenthal, Janzen, 1979) о травоядных животных и вторичном метаболизме растений.

У. Эволюция пищевых детеррентов у высших растений

1. Защита растений

В диаграмме на рис. 5.9 суммированы данные о питании травоядных животных и о вторичных соединениях растений, собранные в этой главе. Как видно на этой диаграмме, в процессе эволюции у покрытосеменных развивались различные способы защиты от поедания животными. Одним из этих способов является синтез ряда молекул детеррентов. Действие некоторых детеррентов отличается большой сложностью; например, они могут сдвигать баланс гормонов в животном. Другие детерренты очень токсичны (цианогены, алкалоиды) и отпугивают насекомых благодаря своим ядовитым свойствам. Есть детерренты, ухудшающие вкусовые качества (например, кукурбитацины) или снижающие питательную ценность растения (таннины).

В пределах эволюционного ряда: папоротники → голосеменные → древесные покрытосеменные → травянистые покрытосеменные — прослеживается тенденция к усложнению химической структуры детеррентов. Их образование осуществляется главным образом по одному из трех биосинтетических путей: терпеноидному (мевалонатному), фенольному (шикимовому) или в ходе метаболизма азота (аминокислотному). В некоторых случаях значение приобретают и другие метаболические пути, не указанные на рис. 5.9. Так, токсичные полиацетилены в корнях зонтичных появляются как производные биосинтеза жирных

кислот. В пределах одного семейства могут накапливаться детерrentы одного типа, как, например, горчичные масла у *Cruciferae*. В других семействах образуются разнообразные токсины. Примером могут служить *Leguminosae*, у представителей

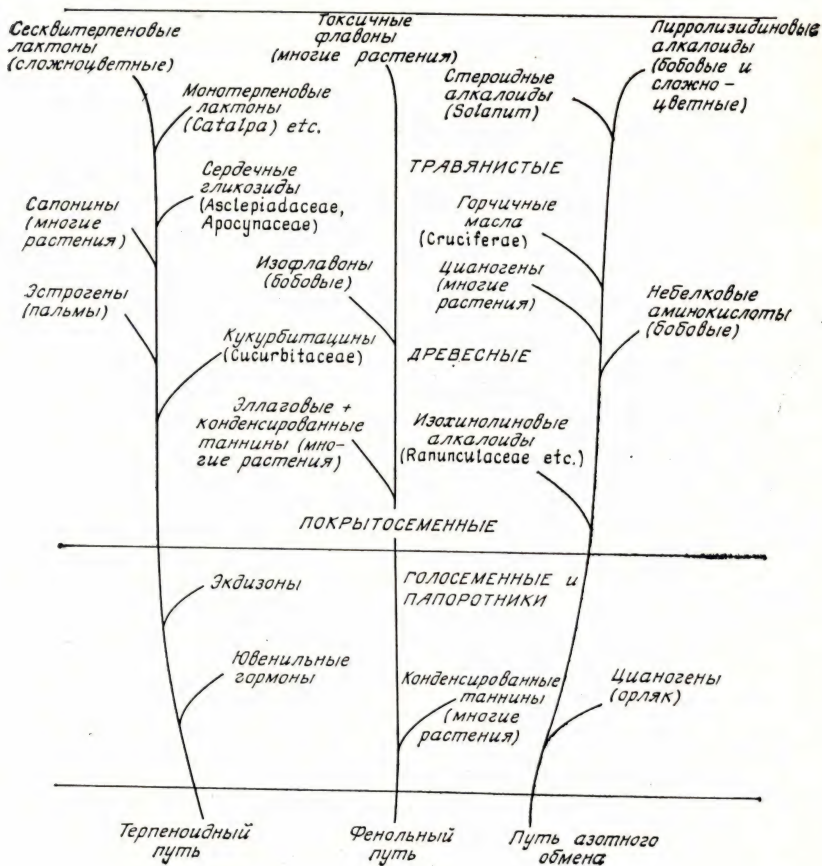


Рис. 5.9. Эволюция пищевых детерrentов *sensu lato* у высших растений.

которых накапливаются небелковые аминокислоты, алкалоиды, цианогены и изофлавоны.

Все эти многочисленные и разнообразные соединения прежде всего образуются растениями как защитные средства против поедания их насекомыми. Однако почти во всех случаях насекомые и другие животные выработали свои защитные средства или механизмы детоксикации. Действительно, почти любой

токсин используется определенным видом насекомых как пищевой стимулятор или аттрактант. Это можно видеть на примере алкалоидов (спартеин), горчичных масел (синигрин), сердечных гликозидов и цианогенов. Возможно, единственным исключением являются конденсированные танины, так как пока нет данных, что они способны играть роль аттрактантов для какого-либо насекомого. Роль танинов в защите растений от поедания млекопитающими будет рассмотрена в следующей главе. Она посвящена веществам, которым отдают предпочтение при питании высшие животные и человек. Интересно отметить, что в биохимических реакциях насекомых и других животных много общего.

Для образования и накопления вторичных соединений растениям необходимы предшественники, а также энергия, поставляемая в результате основного метаболизма. В последние годы усиленно обсуждается проблема «метаболической цены», которой растение расплачивается за синтез токсинов для защиты от травоядных (Rhoades, 1979). Конечно, метаболическая цена может быть различной, но, по-видимому, существуют группы растений с минимально развитыми средствами химической защиты. Например, у растений сем. Gramineae защитные соединения (алкалоиды, производные триптофана) присутствуют в небольшом количестве. Это свойство злаков активно используют насекомые, преимущественно представители сем. Acridoidea, большинство видов которого отличаются полифагией. Так, питающиеся злаками кузнечики и саранча используют для питания самые разнообразные виды этого семейства. Примечательно, что они избегают кормиться на широколиственных растениях, очевидно, в связи с неприспособленностью к их токсинам.

Бернейс и Чепмэн (Bernays, Chapman, 1978) в обзоре, посвященном саранчовым и их пищевому поведению, пришли к выводу, что Acridoidea представляют исключительную группу насекомых, разнообразие видов которой не связано с вариациями в химическом составе растений-хозяев. Отчасти это объясняют их большей подвижностью по сравнению с другими насекомыми, такими, как Lepidoptera и Coleoptera.

Избежав метаболической нагрузки, связанной с синтезом токсинов, некоторые злаки, возможно, приспособились к постоянному поеданию травоядными насекомыми, причем благодаря этому наблюдается стимуляция их физиологических процессов. Так, Дайер и Бокари (Dyer, Bokhari, 1976) предполагают, что постоянному росту листьев у ботелуа благоприятствует поедание их кузнечиками. Они указывают на то, что объедание листьев стимулирует дыхание и обмен веществ, а также усиливает транспорт метаболитов к корням. Несомненно, такая ответная реакция на повреждение листьев достаточно необычна,

и все-таки подавляющее большинство покрытосеменных растений, чтобы избежать нападения травоядных, синтезируют токсины.

Другой способ для растения снизить «метаболическую цену» синтеза и накопления токсинов заключается в образовании защитного фактора только в случае реальной необходимости, т. е. в виде прямой ответной реакции на поедание. Такой механизм уже был рассмотрен (гл. 4, разд. V) при стимулировании синтеза ювенильного гормона у пихты. Другой пример — синтез фитоалексинов при взаимодействии растений и грибов (гл. 9, разд. II.3). В настоящее время работами Райана и со-

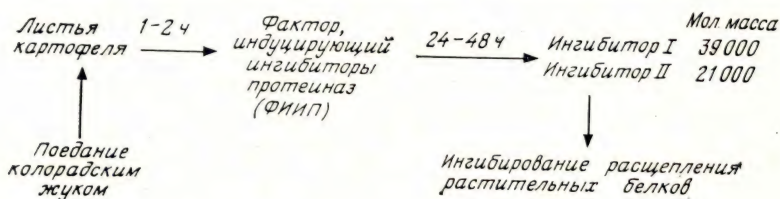


Рис. 5.10. Механизм индукции ингибиторов протеиназ, вызванной травоядными насекомыми.

авторов (Ryan et al., 1979) доказано, что на нападение насекомых растения могут иногда отвечать быстрым синтезом специфических белков, служащих ингибиторами протеиназ, что в конечном счете препятствует дальнейшему поеданию.

Райан показал, что кормление колорадского жука на листьях картофеля или томатов приводит к быстрому накоплению ингибиторов протеиназ даже в тех частях растения, которые удалены от места нападения насекомого. Роль посредника в этом процессе выполняет фактор, индуцирующий ингибиторы протеиназ (ФИИП). Этот фактор выделяется в проводящую систему растения. В течение 48 ч после повреждения листа в растении может содержаться до 2% растворимого белка, состоящего из смеси двух ингибиторов протеиназ. Жуки улавливают присутствие ингибиторов протеиназ в листе, отказываются от его дальнейшего поедания и перемещаются на другое растение (рис. 5.10).

Теоретически ингибиторы, включенные в рацион, должны были бы оказать неблагоприятное действие на способность насекомого переваривать и использовать растительные белки, так как они ингибируют ферменты, ответственные за гидролиз белков, а именно трипсин и химотрипсин. Действительно, ингибиторы протеиназ хорошо известны как конститутивные белки семян многих растений, где они играют роль детеррентов, препят-

ствующих поеданию семян насекомыми. Конечный результат присутствия ингибиторов протеиназ такой же, как и при накоплении танинов, поскольку в обоих случаях подавляется способность насекомых переваривать растительные белки (разд. IV.1).

Активность соединений, подобных ФИИП, была обнаружена в экстрактах растений 37 видов, представляющих 20 семейств (Ryan, 1979); следовательно, этот механизм может быть достаточно универсальным. Пока не ясно, насколько подобный механизм могут использовать растения для отпугивания не только жуков, но и других травоядных насекомых. Для исследования этого интересного явления необходимо провести большую работу. Ингибирование протеиназ — еще одно направление, в котором развивались защитные механизмы растений, но это только один из приемов среди множества других. Следует подчеркнуть, однако, что главную роль в защите растений от травоядных представителей животного мира играют пищевые детергенты, вырабатываемые в таком огромном разнообразии (рис. 5.9).

2. Ответная реакция насекомых

Насекомые, которые кормятся на токсичных растениях (а в их число входят виды, представляющие большинство групп фитофагов), адаптируются к токсинам различными способами (табл. 5.4). Большинство насекомых имеет маскирующую окраску; виды с отпугивающей (или предупреждающей) окраской и имитирующие их формы сравнительно редки. Очевидно, скрытый образ жизни наиболее перспективен в эволюционном плане. Тем не менее некоторые обстоятельства жизни могут заставить насекомых переключиться на питание токсичными растениями, что предопределяет замену маскировочной окраски на предупреждающую (Rothschild, 1973). Можно предположить, что это очень сложный процесс, однако эксперименты Ротшильд и ее соавторов (Rothschild et al., 1979) показывают, что это достигается с помощью сравнительно простого биохимического механизма.

В качестве объекта в этих экспериментах был выбран табачный бражник (*Manduca sexta*), который имеет маскирующую окраску и легко экскретировать токсины. При кормлении на листьях табака он очень быстро выделяет поглощенный никотин. Гусениц этого насекомого выводили и выкармливали не на растении-хозяине, а на другом пасленовом растении, *Atropa belladonna*. Это растение — красавка — в качестве преобладающего токсина образует не алкалоид с пиридиновым основанием — никотин, а тропановый алкалоид — атропин. Затем ку-

Таблица 5.4. Различные способы существования насекомых, кормящихся на токсичных растениях

Способ существования, окраска	Превращение растительных токсинов	Примечания
Маскирующая	Метаболизм/экскреция	Могут также избегать токсинов путем выбора растений для питания
Предупреждающая	Накопление в неизменном виде или в виде метаболитов	Могут также (или вместо) синтезировать собственные токсины
Имитация предупреждающей окраски	Метаболизм/экскреция	

колки бражника были собраны и скормлены курам, которые в результате погибли через 1—7 дней. При анализе куколок в них был обнаружен атропин. Таким образом, оказалось, что насекомое, перенесенное на новое растение, способно накапливать новые токсины. С этим резким переключением обмена насекомое отчетливо коррелировало приобретение предупреждающей окраски.

Переход с одного ядовитого растения на другое могут осуществить и насекомые с отпугивающей окраской. В последнем случае отмечена гибкость поведения насекомых, встретившихся с новым токсином. Ротшильд и сотр. (Rotschild et al., 1977) выкармливали личинок медведицы *Arctia caja* и ярко окрашенного кузнечика *Zonocerus elegans* на листьях конопли, к которым эти насекомые совершенно не приспособлены. Как хорошо известно, растения конопли *Cannabis sativa* содержат летучее психотропное начало, Δ^1 -тетрагидроканнабинол — ТГК (рис. 5.11), которое человечество использовало в течение столетий как источник, по-видимому, безвредного удовольствия. Мы говорим «по-видимому, безвредного», поскольку пока нет единого мнения относительно того, является ли безопасным длительное употребление ТГК. С точки зрения взаимоотношений растение—животное ТГК следует рассматривать как токсин, представляющий угрозу для большинства насекомых, кормящихся на растении. Часть личинок как *Arctia caja*, так и *Zonocerus* действительно погибала, но другие выживали при этом неожиданном столкновении с растением конопли. Более того, они накапливали ТГК, т. е. были преадаптированы к встрече с токсином чужеродного растения.

Содержание ТГК сильно варьирует в популяции *Cannabis sativa*. В пределах популяции существуют линии с высоким (мексиканская) содержанием ТГК и линии (турецкая), где он полностью замещен неактивным каннабидиолом (КБД; рис.

5.11). В другом опыте личинки обоих видов насекомых кормились на растениях турецкой линии, содержащих КБД. Интересно, что в присутствии неактивного КБД насекомые того и другого видов выживали значительно лучше. Это соединение подвергалось химическому превращению и экскретировалось. Тем не менее, если только что вылупившимся гусеницам медведицы предлагали на выбор листья двух линий конопли, они отдавали предпочтение более токсичной мексиканской линии.

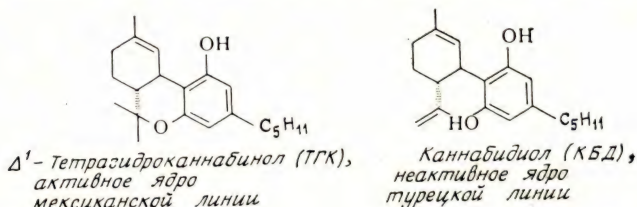


Рис. 5.11. Различия в структуре активных и неактивных каннабиноидов из растений конопли.

Таким образом, гусеницы бабочек с предупреждающей окраской легко «попадают» на крючок этого вещества, так же как курильщики конопли. Не исключено, что растение, образующее в листьях ТГК, способно вызвать одурманивание поедającego его насекомого с возможным летальным исходом. Этот последний пример еще раз свидетельствует, с одной стороны, о замечательных результатах, достигнутых насекомыми в противоборстве растительным ядам, но с другой стороны — о скрытых опасностях, которые грозят видам насекомых, «попавших на крючок» растений, обладающих токсичными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

Книги и обзоры

- Beck S. D., Reese J. C. (1976). Insect-plant interactions: nutrition and metabolism, Recent Adv. Phytochem., 10, 41—92.
- Bernays E., Chapman R. G. (1978). Plant chemistry and acridoid feeding behaviour. In: Harborne J. B. (ed.), Biochemical Aspects of Plant and Animal Coevolution, pp. 99—142, Academic Press, London.
- Cherrett J. M. (1972). Chemical aspects of plant attack by leaf-cutting ants: Harborne J. B. (ed.), Phytochemical Ecology, pp. 13—24, Academic Press, London.
- Dethier V. G. (1972). Chemical interactions between plants and insects. In: Sondheimer E. and Simeone J. B. (eds.), Chemical Ecology, pp. 83—102, Academic Press, New York.
- Ehrlich P. R., Raven P. H. (1965). Butterflies and plants: a study in co-evolution, Evolution, 18, 586—608.

- Feeny P.* (1975). Biochemical co-evolution between plants and their insect herbivores. In: Gilbert L. E. and Raven P. H. (eds.), Co-evolution of Animals and Plants. pp. 3—19, Univ. Texas Press, Austin, Texas.
- Feeny P.* (1976). Plant apparency and chemical defense, Recent Adv. Phytochem., 10, 1—40.
- Fraenkel G.* (1959). The raison d'être of secondary plant substances, Science, 129, 1466—1470.
- Fraenkel G.* (1969). Evaluation of our thoughts on secondary plant substances, Ent. expl. et appl., 12, 474—486.
- Meeuse A. D. J.* (1973). Co-evolution of plant hosts and their parasites as a taxonomic tool. In: Heywood V. H. (ed.), Taxonomy and Ecology, pp. 289—316, Academic Press, London.
- Mothes K.* (1973). Pflanze und tier ein ver ein vergleich auf der ebene des Sekundärstoffwechsels, Österr. Akad. Wissensch. abt., 1, 181, 1—37.
- Rhoades D. F.* (1979). Evolution of plant chemical defence against herbivores. In: Rosenthal G. A. and Janzen D. H. (eds.), Herbivores: their interactions with secondary plant metabolites, pp. 4—55, Academic Press, New York.
- Rhoades D. F., Cates R. G.* (1976). A general theory of plant herbivore chemistry, Recent Adv. Phytochem., 10, 168—213.
- Rosenthal G. A., Janzen D. H.* (eds.) (1979). Herbivores: their interaction with secondary plant metabolites, 718 pp., Academic Press, New York.
- Rothschild M.* (1973). Secondary plant substances and warning colouration in insects. In: van Emden H. (ed.), Insect-Plant Interactions, pp. 59—83, Oxford Univ. Press.
- Ryan C. A.* (1979). Proteinase Inhibitors. In: Rosenthal G. A. and Janzen D. H. (eds.), Herbivores: their Interaction with Secondary Plant Metabolites, pp. 599—618, Academic Press, New York.
- Schoonhoven L. M.* (1968). Chemosensory bases of host plant selection, Ann. Rev. Entom., 13, 115—136.
- Schoonhoven L. M.* (1972). Secondary plant substances and insects, Recent Adv. Phytochem., 5, 197—224.
- Van Emden H. F.* (1972). Aphids as phytochemists. In: Harborne J. B. (ed.), Phytochemical Ecology, pp. 25—44, Academic Press, London.
- Van Emden H. F.* (ed.) (1973). Insect-Plant Relationships, Blackwell Scientific Pub., Oxford.

Цитируемая литература

- Akeson W. R., Haskins F. A., Gorz H. J.* (1969). Science, 163, 293—294.
- Beck S. D.* (1960). Ann. Entomol. Soc. Amer., 53, 206—212.
- Burnett W. C., Jones S. B., Mabry T. J., Padolina W. G.* (1974). Biochem. System. Ecol., 2, 25—29.
- Chambliss O., Jones C. M.* (1969). Science, 153, 1392—1393.
- Chapman R. G.* (1976). A Biology of Locusts, Studies in Biology, No. 71, Edward Arnold, London.
- Dethier V. G.* (1941). Am. Naturalist, 75, 61—73.
- Doskotch R. W., Mikhail A. A., Chatterji S. K.* (1973). Phytochemistry, 12, 1153—1156.
- Dyer M. I., Bokhari U. G.* (1976). Ecology, 57, 762—772.
- Elliger C. A., Zinkel D. F., Chan B. G., Waiss A. C.* (1976). Experientia, 32, 1364—1365.
- Elliger C. A., Chan B. C., Waiss A. C.* (1980). Naturwissenschaften, 67, 358—360.
- Erickson J. M., Feeny P.* (1974). Ecology, 55, 103—111.
- Feeny P.* (1970). Ecology, 51, 565—581.
- Gilbert B. L., Baker J. E., Norris D. M.* (1976). J. Insect Physiol., 13, 1453—1459.

- Goodwin T. W., Mercer L. E. (1972). *An Introduction to Plant Biochemistry*, Pergamon Press, Oxford.
- Hamamura Y., Hayashiya K., Naito K., Matsuura K., Nishida J. (1962). *Nature (Lond.)*, **194**, 754—755.
- Harborne J. B. (1972). *Recent Adv. Phytochem.*, **4**, 107—141.
- Harborne J. B., Heywood V. H., Williams C. A. (1969). *Phytochemistry*, **8**, 1729—1732.
- Hewitt P. H., Whitehead V. B., Read J. S. (1969). *J. Insect Physiol.*, **15**, 1929—1934.
- Horowitz R. M. (1964). In: Harborne J. B. (ed.), *Biochemistry of Phenolic Compounds*, pp. 545—572, Academic Press, London.
- Isman M. B., Duffey S. S. (1980). *Phytochem. Bull. Botan. Soc. USA*, **13**, 28.
- Jones C. G., Aldrich J. R., Blum M. S. (1981). *J. Chem. Ecol.*, **7**, 89—114.
- Kawazu K., Nakajima S., Ariwa M. (1979). *Experientia*, **35**, 1294—1295.
- Kubo I., Lee Y. W., Pettei M., Pilkievich F., Nakanishi K. (1976). *J. C. S. Chem. Comm.*, 1013—1014.
- Kupchan S. M., Sigel C. W., Knox J. R., Udayamurthy M. D. (1969). *J. Org. Chem.*, **34**, 1460—1463.
- Levy E. C., Ishaaya I., Gurevitz E., Cooper R., Lavie D. (1974). *J. Ag. Fd. Chem.*, **22**, 376—382.
- Lichtenstein E. P., Casida J. E. (1963). *J. Ag. Fd. Chem.*, **11**, 410—415.
- Mansell E., Newman L. H. (1968). *The Complete British Butterflies in Colour*, Ebury Press and Michael Joseph, London.
- McNeil S., Southwood T. R. E. (1978). In: Harborne J. B. (ed.), *Biochemical Aspects of Plant and Animal Coevolution*, pp. 77—99, Academic Press, London.
- Nakanishi K. (1975). *Recent Adv. Phytochem.*, **9**, 283—298.
- Nayer J. K., Fraenkel G. (1963). *Ann. Entomol. Soc. Amer.*, **56**, 119—122.
- Nielsen J. K. (1978). *Ent. exp. and appl.*, **24**, 562—569.
- Nielsen J. K., Larsen L. M., Sorensen H. (1977). *Phytochemistry*, **16**, 1519—1522.
- Nielsen J. K., Larsen L. M., Sorensen H. (1979). *Ent. exp. and appl.*, **26**, 40—48.
- Rothschild M., Rowan M. G., Fairbairn J. W. (1977). *Nature (Lond.)*, **266**, 650—661.
- Rothschild M., Alpin R., Baker J., Marsh N. (1979). *Nature (Lond.)*, **280**, 487—488.
- Shaver T. N., Lukefahr M. J. (1970). *J. Econ. Entom.*, **62**, 643—646.
- Smith P. (1966). *Nature (Lond.)*, **212**, 213—214.
- Stout M. G., Reich M., Huffman M. N. (1964). *Cancer Chemother. Rep.*, **36**, 23—24.
- Sturckow B. (1959). *Z. Vergl. Physiol.*, **42**, 255—302.
- Sumimoto M., Shiraga M., Kondo T. (1975). *J. Insect. Physiol.*, **21**, 713—722.
- Williams W. G., Kennedy G. G., Yamamoto R. T., Thacker J. D., Bordner J. (1980). *Science*, **207**, 888—889.
- Zielske A. G., Simons J. N., Silverstein R. M. (1972). *Phytochemistry*, **11**, 393—396.

Глава 6

Пищевые вещества, предпочитаемые позвоночными, в том числе человеком

I. Введение

У позвоночных выбор растений для питания определяется помимо питательной ценности их вкусовыми качествами и ароматом, т. е. комплексом сигналов, поступающих от языка и носовой полости. Отсутствие приятного запаха (т. е. отсутствие положительной реакции на данный вид растений) или наличие неприятных химических соединений и токсинов может заставить животное отказаться от растения, питательного по многим показателям. При работе с высшими животными в экспериментах, которые ставят при изучении вопросов, связанных с выбором в пищу растений, приходится сталкиваться со значительно большими трудностями, чем при работе с насекомыми. Например, было бы слишком дорого испытывать действие алкалоидов на пищевое поведение крупных домашних животных, хотя бы в силу неизбежной потери части животных при статистически достоверном их числе в опыте. Другой пример. Очень сложно изучать, что предпочитают олени, так как они кормятся на обширной территории. К тому же за столь осторожными животными с близкого расстояния почти невозможно наблюдать. В связи с этим большая часть информации о пище, предпочитаемой позвоночными, получена при случайных обстоятельствах или базируется на очень неполных наблюдениях естественно-исторического характера.

С некоторых пор сам факт влияния химических веществ на социальное поведение млекопитающих, а также на процессы питания и размножения считается общепризнанным. Несомненно, животные живут в мире, связанном системой химических коммуникаций. Как будет показано в этой главе, химические сигналы не только существенно влияют на выбор пищи, но и включаются в общественные отношения и поведение животных при воспроизведении потомства. В настоящее время известно, хотя до недавней поры об этом не подозревали, что существуют женские половые феромоны у высших обезьян и человека; в выделениях влагалища у женщины идентифицированы простые органические кислоты, которые, по-видимому, играют роль таких феромонов. Некоторые пахучие соединения пота также участвуют в «узнавании» особей другого пола (гл. 7).

Человек детектирует соединения, определяющие запах и вкус, с помощью рецепторов, расположенных во рту и в носовой полости. О физиологии этих процессов уже многое известно (Moncrieff, 1967; Harper et al., 1968). Вкус воспринимается вкусовыми почками, сгруппированными в сосочки на поверхности языка. Оказалось, что большинство сосочков чувствительно к нескольким вкусовым ощущениям. Однако можно выделить области расположения рецепторов четырех главных типов: сладкий вкус легче всего воспринимается кончиком языка, горький — спинкой, кислый — краями, соленый — краями и кончиком. Вкусовые почки очень чувствительны к разбавленным растворам соответствующих соединений. Например, порог чувствительности к солености хлористого натрия составляет концентрация 0,05%, а к горькому вкусу бруцина — 0,0001%.

Число обонятельных рецепторов у человека достигает миллиона. Они расположены на маленькой площади: 5 см² от кончика носа до его основания. В этой области рецепторы плотно упакованы и защищены от прямого контакта с внешней средой рядом складок. С каждым обонятельным рецептором соединено несколько коротких и длинных нитей типа ресничек или волосков, лежащих в мукоидном веществе, которое заполняет область, где расположены рецепторы. Рецепторные клетки соединены непосредственно с обонятельными луковицами мозга и способны передавать до 10⁸ бит информации в секунду. Как одну из замечательных особенностей обонятельных стимулов можно отметить то, что для восприятия возбуждения требуется очень небольшое число молекул. Например, установлено, что для восприятия запаха метилмеркаптана достаточно, чтобы в области рецепторов оказалось 40 молекул.

Существуют индивидуальные особенности в восприятии вкуса и запаха; в определенной степени способность ощущать вкус различных соединений контролируется генетическими факторами. Генетики широко исследовали способность ощущать горький вкус фенилтиомочевины и родственными ей соединений и обнаружили, что это рецессивный признак, наследуемый по законам простого менделевского расщепления. 5% людей не ощущают как горечь исходное соединение фенилтиокарбамид. Подобным же образом обнаружены индивидуумы, не воспринимающие определенные запахи, т. е. «аносмики». Частота потери чувствительности к определенному запаху в популяциях людей зависит от природы запаха. Так, примерно один человек из тысячи не воспринимает скунсовый запах *n*-бутилмеркаптана, невыносимый для большинства в концентрации 0,0075% в 90%-ном метаноле (Harper et al., 1968a). Людей, не чувствующих запах триметиламина — главного пахучего вещества рыб, значительно больше — 7%.

Таблица 6.1. Некоторые характерные запахи и обуславливающие их соединения

Запах	Соединение ¹	Запах	Соединение ¹
Чесночный	Нитробензол	Металлический	n-Нонилацетат
Ароматный	Бензальдегид	Мятный	Ментол
Жженный	Метилбензоат	Мускусный	Экзальтолид
Освежающий	Камфора	Луковый	Диметилсульфид
Дезинфицирующий	Фенол	Бензиновый	Бензол
Фекальный	Скатол	Прогорклый	Валериановая кислота
Рыбный	Триметиламин	Мыльный	Стеариновая кислота
Цветочный	Гидроксицитро- неллаль	Кислый	Уксусная кислота
Благоухающий	β -Ионон	Запах спермы	L-Пирролин
Фруктовый	Бензилацетат	Пряный	Эвгенол
Тяжелый	Кумарин	Запах пота	Изовалериановая кислота
Солодовый	Альдегид изомас- ляной кислоты	Сладкий	Ванилин

¹ Основано на мнении семи экспертов по изучению запахов (Harper, 1975). Оценка запаха определенного вещества субъективна. Одни и те же вещества могут представлять различные запахи для разных людей. Большинство запахов обязано своим происхождением не единственному, а нескольким соединениям.

Выбор пищи человеком и млекопитающими представляет собой очень сложный процесс, который определяется ароматом, вкусом, аппетитностью, цветом и запахом. В таком процессе часто бывает трудно выделить контролирующий фактор. Хотя при классификации вкусовых ощущений человека выделяют всего четыре главные группы — соленое, сладкое, горькое и кислое, в пределах каждой из этих групп человек может узнавать и различать оттенки. Подобным же образом нос человека различает множество приятных и неприятных запахов (табл. 6.1). Однако, как и у насекомых, главным аттрактантом для млекопитающих, несомненно, является сладкий вкус. В то же время, согласно Юдкину (Yudkin, 1972), любовь человека к сладкому, в сущности, представляет собой опасное свойство, приводящее к его излишнему потреблению и, как следствие, к развитию различных болезненных симптомов. В противоположность привлекающему эффекту сладости острота, горький и вяжущий вкус отпугивают. У человека вкусовые реакции очень развиты, и часто ему необходимо определенное сочетание сладкого с кислым или вяжущим (обычно в еде и питье присутствуют оба эти компонента); в противном случае пища кажется ему безвкусной (Bate-Smith, 1972).

Мы многое знаем о вкусовых ответных реакциях человека и можем многое предположить о реакциях травоядных насекомых, но о вкусах огромного большинства других животных исчерпывающую информацию получить трудно. Можем ли мы допустить, что существуют общие основы вкусовой ответной реакции у всех животных? Доказательства сходства основных характеристик вкуса у ежей, крыс и людей были получены с использованием довольно странного теста — отношения к вкусу яиц диких птиц. Возможно, такой выбор определялся тем, что опыты ставили в условиях военного времени, для которого характерна постоянная нехватка продуктов (Bate-Smith, 1972). Полученные результаты свидетельствуют о том, что все три группы в равной степени реагируют на горький вкус и все три группы он отпугивает. Из этого опыта, конечно, нельзя сделать вывод, что все животные реагируют на горький вкус одинаково. Свэйн (Swain, 1976) показал, что пресмыкающиеся, особенно черепахи, относительно невосприимчивы к горечи хинина в растворе; их чувствительность оценивается в одну десятую чувствительности человека.

В данной главе мы попытаемся рассмотреть имеющуюся информацию о веществах, предпочитаемых домашними животными, дикими животными и человеком. Большинство обсуждаемых данных почерпнуты из обзоров Арнольда и Хилла (Arnold, Hill, 1972), Бэйт-Смита (Bate-Smith, 1972) и Роэна (Rohan, 1972), в которых собрана основная часть библиографии в этой области. В ряде случаев были использованы и более поздние источники.

II. Домашние животные

1. Ответная реакция на отдельные вещества

При подборе видов животных для изучения предпочитаемых ими веществ, вероятно, животные, содержащиеся на фермах, в силу их доступности и послушания обладают преимуществами. Кроме того, информация, получаемая в опытах, может иметь практическое значение для фермеров. Конечно, при проверке вкусовой реакции этих животных трудно оценить, что они предпочитают, так как они не могут это выразить словами, как человек. Неспособность коровы говорить создает экспериментальные трудности. Однако их можно преодолеть частично, если изучать ответную реакцию коров или овец на растворы чистых соединений, добавляемых к обычной дневной норме воды. Такая постановка опыта не отражает естественной ситуации, когда животное имеет на пастбище большой выбор видов растений, вкус и аромат которых складывается из совокупности мно-

гих различных соединений. Тем не менее поставленные опыты с несомненностью свидетельствуют о том, что вкус и запах имеют важное значение в выборе пищи животными.

В таких опытах использовали пять соединений, характерных для главных вкусовых категорий: хлористый натрий (соленость), сахарозу или глюкозу (сладость), уксусную или лимонную кислоту (кислый вкус), хинин (горечь) и дубильную кислоту (вяжущий вкус). Эти соединения распознавались животными при довольно низкой пороговой концентрации и прини-

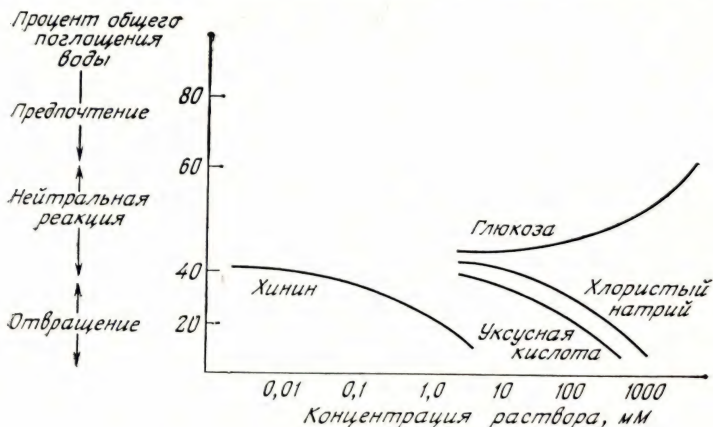


Рис. 6.1. Вкусовая реакция овец на чистые химические соединения.

мались; с увеличением концентрации в конечном счете животные отказывались от пищи (рис. 6.1). В первую очередь (с учетом молярной концентрации) это относится к горечи. В целом результаты опытов показали, что сельскохозяйственные животные различают эти главные вкусовые категории и по-разному на них реагируют (Arnold, Hill, 1972).

Как можно было ожидать, существуют небольшие вариации в ответной реакции отдельных организмов и представителей различных пород одного вида животных. Большие различия обнаружены при сравнении таких категорий, как крупный рогатый скот и козы, овцы и козы или крупный рогатый скот и овцы. В большинстве случаев чувствительнее всего к растворам химических веществ крупный рогатый скот, менее всего — овцы; козы занимают промежуточное положение. Однако по отношению к горечи наблюдается другое соотношение: козы чувствительнее, чем овцы, а наименее чувствителен крупный рогатый скот. Таким образом, результаты по крайней мере под-

тверждают, что жвачные не сильно отличаются от людей по способности распознавать основные вкусовые и ароматические особенности растений, которые они поедают.

2. Ответная реакция на вещества, присутствующие в растениях

Наши знания о сенсорных реакциях жвачных на чистые химические соединения позволяют предположить, каким образом животные отвечают на стимулы, обусловленные веществами, присутствующими в тканях растений. При экстраполяции данных, полученных в экспериментах по кормлению, на полевые условия необходимо учитывать различные осложняющие обстоятельства. Несомненно, питательная ценность растений очень важна, но, вероятно, животные не могут реагировать на такие общие факторы, как содержание общего азота, клетчатки или солей. Очевидно, на молекулярном уровне их пищевая ответная реакция определяется специфическими веществами.

Хотя многое еще остается неясным, отношение крупного рогатого скота, овец и коз к некоторым из главных классов компонентов фуражных растений можно считать установленным. Эти данные рассматриваются кратко в следующих разделах.

Сахара. Было показано, что все обследованные жвачные отдают предпочтение веществам со сладким вкусом. Несомненно также, что на ответную реакцию влияет структура сахара. Так, телята предпочитают другим сахарам сахарозу, вместе с тем овцы, очевидно, при высокой концентрации предпочитают глюкозу, а не сахарозу. Критерием важности сладкого вкуса листьев может служить тот факт, что рогатый скот поедает кусочки соломы из навоза, от которых обычно животные отказываются, если их опрыснуть раствором сахарозы. Отталкивающий стимул при этом перекрывается или подавляется благодаря присутствию такого аттрактанта, как сахар (Arnold, Hill, 1972).

Органические кислоты. Ряд данных свидетельствует о том, что как крупный рогатый скот, так и овцы реагируют на уровень определенных органических кислот, которые присутствуют в травах умеренной зоны, используемых как корм. Джонс и Бэрнес (Jones, Barnes, 1967) обнаружили положительную корреляцию между уровнем лимонной или шикимовой кислоты и выбором растений жвачными животными. Следовательно, кислотность является одним из параметров, определяющих съедобность растений для сельскохозяйственных животных (крупного рогатого скота и овец).

Таннины. Показано, что в высокой концентрации таннины выступают в роли активных детеррентов для крупного рогатого скота при выпасе на пастбищах, где растет бобовое растение

шелковник (*Lespedeza cuneata*). При возрастании в шелковнике концентрации танина с 4,8 до 12% сухого веса добровольное потребление этих растений животными падает на 70%. Кроме того, имеются отдельные наблюдения, указывающие на то, что рогатый скот и олени воспринимают растения с высоким содержанием танина как неприятные на вкус (Cooper-Driver et al., 1977). Так же как и в случае с насекомыми (с. 163), у жвачных танин в значительных количествах подавляет перевариваемость и снижает питательную ценность растительных белков.

Следует отметить, что, как ни странно, в определенных обстоятельствах танины, содержащиеся в фуражной массе, могут оказывать и благоприятное действие на жвачных. Очевидно, присутствие/отсутствие танинов в бобовых коррелирует со степенью вздутия, вызванного чрезмерным накоплением газов в рубце в результате нарушений метаболизма. При вздутии образуется пена, по крайней мере отчасти благодаря наличию в листьях белков, способных давать устойчивую пену. Это явление в значительной степени предотвращается при потреблении тех бобовых, которые в заметном количестве содержат танины. В этом случае танин осаждает вредные белки (Ried, 1973).

Кумарины. Приятная сладость свежескошенного сена зависит от присутствия кумаринов. Но для овец оно обладает горечью и, очевидно, неприятно. Овцы отказываются есть клевер, содержащий 0,5—1,0% этих соединений. Однако кумарины летучи и легко испаряются, так что их действие ослабевает за час или два. Поэтому аппетитность травы уменьшается только на короткий период. Маловероятно, чтобы кумарин, выделяющийся при срезании трав, содержащих соответствующий предшественник, мог долгое время выполнять функции детеррента. Предшественник кумарина, глюкозид *o*-гидроксикоричной кислоты, найденный в *Melilotus*, в некоторой степени опасен для овец и крупного рогатого скота. Это связано с тем, что он может превращаться в дикумарол, который при попадании в кровь проявляет свойства антикоагулянта (Ramwell et al., 1964).

Цианогенные гликозиды. Недавние опыты по изучению использования в пищу папоротника орляка, популяция которого полиморфна по способности к цианогенезу, показали, что в естественных условиях травоядные предпочитают нецианогенные формы (Cooper-Driver et al., 1977), т. е. цианогены и HCN служат пищевыми детеррентами. В районах, где преобладают нецианогенные растения (до 98% индивидуумов в популяции), листья папоротника интенсивно объедаются как оленями, так и овцами. В то же время эти травоядные не трогают папоротники, защищенные наличием прунасина и ферментов, необходимых для выделения HCN. Эти результаты согласуются с полу-

ченными ранее данными о детеррентной роли цианогенеза у кроликов и полевок, кормящихся на *Trifolium* и *Lotus* (Jones, 1972, см. также с. 101).

Эфирные масла. Хотя эфирные масла содержатся во многих видах пастбищных растений, известно довольно мало доводов в пользу того, что присутствие этих летучих терпенов играет существенную роль в выборе растений жвачными животными. Некоторые эфирные масла могут появляться в молоке коров, снижая его качество¹. Например, австралийское зонтичное *Apium leptophyllum* содержит эфирное масло, напоминающее по запаху дику морковь, и молоко коров, пасущихся на пастбищах Квисленда, богатых этим растением, сильно пахнет морковью (Park, Sutherland, 1969). Но это скорее говорит о том, что сами коровы нечувствительны к этому запаху растений.

Ох и др. (Oh et al., 1967) исследовали действие различных монотерпенов на активность рубца оленей и овец и отметили, что, в то время как углеводороды и эфиры мало влияют на процесс пищеварения, монотерпеновые спирты типа линалола или α -терпинеола сильно его ингибируют. Однако не ясно, связано ли это с какими-либо различиями в аппетитности растений. Представляет интерес вопрос о том, способны ли жвачные научиться избегать растений, богатых монотерпеновыми спиртами, не отказываясь от других растений, богатых эфирными маслами.

Изофлавоны. Как уже было отмечено (с. 124), изофлавонами богаты отдельные виды *Trifolium*. Эти соединения обладают эстрогенной активностью и оказывают вредное действие на воспроизведение потомства у млекопитающих, которые в значительном количестве поедают клевер, богатый изофлавонами. Хотя изофлавоны могут вызывать серьезные нарушения в размножении, нет никаких доказательств, что животные предпочитают клевер, лишенный изофлавонов. Проверочные тесты показали, что овцы не делают различия между богатыми изофлавонами линиями *Trifolium subterraneum* и линиями, практически лишенными этих соединений. По-видимому, по вкусу изофлавоны не похожи на репелленты и животные не избегают растений, богатых этими потенциально опасными веществами.

Алкалоиды. Существует достаточно данных о том, что алкалоиды служат довольно сильными детеррентами для пастбищных животных, особенно если они обладают горьким вкусом, как в большинстве случаев и бывает. Крупный рогатый скот и овцы избегают поедать крестовник *Senecio jacobaea*, богатый пирролизидиновыми алкалоидами (см. 111). Это растение

¹ Например, молоку передается горький вкус полыни и ее запах. — Прим. ред.

наряду с бодяком и крапивой один из немногих сорняков, которым удается выжить на лугах Англии. В роде *Lupinus* имеется вид *L. angustifolius*, в пределах которого различают расы, богатые алкалоидами (до 2,5% на сухой вес) и лишенные алкалоидов. Они различаются только по одному гену. Было показано, что овцы, если им предоставляется возможность выбора между «горьким» и «сладким», избегают поедать растения богатой алкалоидами расы и охотно поедают свободные от алкалоидов растения.

Опыты по кормлению алкалоидоносами были проведены также с *Phalaris tuberosa* и *P. arundinaceae*, которые содержат алкалоиды триптаминового ряда — грамин и горденин. Опыты показали, что грамин в низкой концентрации (0,01%) стимулирует, а в высокой (до 1%) приводит к отказу от поедания растений овцами.

3. Предпочитаемые вещества пищи

На основании немногих имеющихся данных можно прийти к выводу, что жвачные руководствуются в выборе растений для питания целым рядом химических стимулов. Эти животные оказывают предпочтение веществам со сладким вкусом, но в то же время проявляют потребность к их комбинации с органическими кислотами. Они, несомненно, при возможности избегают растений, содержащих алкалоиды, цианогены и танины. Однако крупный домашний рогатый скот не способен избежать всех ядовитых или опасных растений, растущих на диких пастбищах, и, очевидно, не сможет остаться невредимым, оказавшись на незнакомых лугах. Не удивительно, что гибель скота от растительных токсинов — нередкое явление в сельскохозяйственной практике, особенно если среди естественной флоры встречается большое количество потенциально опасных диких видов (например, в степях Южной Африки или прериях Северной Америки). Некоторые симптомы отравления животных уже были отмечены ранее в гл. 3.

Пока очень мало известно об ответной реакции жвачных на химический состав их пищи и особенно на его питательную ценность. В будущем необходимо проделать большую работу и исследовать с помощью более совершенной техники поведенческие ответные реакции сельскохозяйственных животных на поедаемые ими растения.

III. Дикие животные

То, что было выявлено для овец и крупного рогатого скота, совсем не обязательно приложимо к диким животным, и не исключено, что их выбор пищи определяется факторами, отлич-

ными от рассмотренных выше. В пустынных областях, например, выбор пищи дикими животными зависит прежде всего от наличия в данной местности воды; это самый важный критерий, и животные приспосабливаются к поеданию практически любых суккулентных растительных тканей, какие им попадают. Это относится к антилопе-ориксу (сернобык), которая живет в Южной Америке и питается *Tamarix*, корневыми паразитами *Cynomorium* и *Orobanche*, *Tribulum* и триостренницей (*Aristida* sp.) (Shepherd, 1965).

Возможно, дикие травоядные лучше адаптированы к растительным токсинам, чем домашние животные, и способны поедать многие потенциально токсичные, но в то же время питательные растения. Такая адаптация к ядовитым сердечным гликозидам была обнаружена у даманов (*Proavia*) и газелей, которые поедают листья олеандра *Nerum oleander* без каких-либо трагических последствий. Даманы употребляют и другие токсичные растения, в том числе *Phytolacca dodecandra* (богатое сапонинами), листья смоковницы и различных *Euphorbiaceae* (с токсичными веществами в латексе), а также некоторых представителей сем. *Solanaceae* (богатого алкалоидами) (Rothschild, 1972).

При рассмотрении питания таких неразборчивых в выборе растений животных, как даманы или снежные козы, возникает вопрос, могут ли покрытосеменные выработать надежный барьер, спасающий их от поедания млекопитающими. Возможно, в экстремальных условиях, когда недоступны другие растения, такие животные могут приспособиться к любому токсину, синтезируемому растением. Более полезную информацию о том, что предпочитают млекопитающие, вероятно, можно получить при изучении видов, живущих в районах с большим количеством осадков, где им доступен широкий набор растений. Шеллер, например, изучал восточную горную гориллу в Конго и выяснил многие особенности ее пищевого поведения (Schaller, 1963).

Эти гориллы — вегетарианцы, питающиеся листьями, стеблями, корнями, а также фруктами и семенами. Их дневная потребность в пище огромна. Имея возможность использовать для питания сотни видов покрытосеменных, гориллы игнорируют большинство из них и ограничиваются примерно 29 видами. Эти 29 видов замечательны тем, что в большинстве из них содержатся вещества, которые считаются детеррентами, и тем не менее горилла использует их для питания. До 30% из них обладает горьким, по крайней мере для человека, вкусом, но все же животное их поедает. Одно из этих растений, *Laportea alatis*, покрыто ужасными жалящими волосками. Как пишет Шеллер, «Эти крапивы настолько жгучи, что обжигают через

двойной слой одежд... но гориллы собирают их и спокойно поедают стебли и листья, щетинящиеся белыми волосками; очевидно, животное нечувствительно к ним».

Возникает вопрос, почему гориллы предпочитают именно эти 29 видов из нескольких сотен, предоставленных для выбора. Если уж горечь и жалящие волоски, обычно предотвращающие поедание, не отпугивают горилл, какие же компоненты в других растениях Конго ограничивают их рацион до такого малого числа видов? Ответ на этот вопрос может быть только предположительным, так как экспериментальные доказательства пока не получены. Как указывает Бейт-Смит (Bate-Smith, 1972), растения, поедаемые гориллами, характеризуются одной общей особенностью, хотя и принадлежат более чем к дюжине различных семейств: они не содержат конденсированных таннинов. Исключение составляют только два вида сем. Rosaceae, но в этом случае используется лишь кора, а не листья и стебли. Напротив, подавляющее большинство растений, избегаемых гориллами, — древесные покрытосеменные, характерной особенностью которых является высокое содержание таннинов в тканях листьев (Bate-Smith, Metcalfe, 1957).

Можно выдвинуть гипотезу, что выбор горилл определяется уровнем содержания таннинов и высокая концентрация последних делает растение детеррентным. Ориентиром для животных служит вяжущий вкус растений, содержащих таннин, но истинной причиной может быть неосознанное «понимание» того, что питательная ценность таких растений понижена. Как уже говорилось (с. 165), при поедании таких растений белки образуют комплексы с таннинами и становятся частично или полностью неперевариваемыми. Этот главный фактор определяет то, что гориллы едят почти все другие доступные им растения, и среди них даже горькие, к которым у них развивается «склонность». В этом случае, как бывает и у человека, привычка приводит к тому, что им начинают нравиться вкусовые ощущения, получаемые от веществ, которые в основе своей имели характер репеллентов. Наконец, способность гориллы справляться со жгучими волосками говорит о том, что даже физические препятствия для поедания могут быть с успехом преодолены.

Рассмотренная выше гипотеза, выдвинутая Бейт-Смитом (Bate-Smith, 1972) (на основании наблюдений Шеллера (Schaller, 1963) за пищевым поведением горилл, впоследствии была подтверждена при фитохимическом анализе растений, поедаемых другим травоядным приматом — толстотелом (гверцей). Экологическое изучение растений, предпочитаемых черно-белым толстотелом *Colobus quereze*, живущим в лесном заповеднике Кабале в Западной Уганде, сопровождали химическим анализом содержащихся в этих растениях таннинов и алкалои-

Таблица 6.2. Содержание танинов и алкалоидов в растениях, поедаемых и избегаемых толстотелами¹

Возраст листьев	Виды растений	Частота использования, %	Таннины, мг/г	Алкалоиды, мкг/г
Молодые	<i>Celtis durandii</i>	35,0	0,30	1,58
Молодые	<i>Markhamia platycalyx</i>	8,9	0,02	8,1
Зрелые	<i>Celtis durandii</i>	5,2	1,12	3,48
Молодые	<i>Celtis africana</i>	2,5	0,20	6,5
Зрелые	<i>Olea welwitschii</i>	2,0	0,71	7,5
Молодые		0,5	0,77	0,95
Зрелые	<i>Diospyros abyssinica</i>	0,5	2,85	11,3
Зрелые	<i>Celtis africana</i>	0,04	0,45	4,2
Зрелые	<i>Trema orientalis</i>	Не поедаются	81,5	5,02
Зрелые	<i>Markhamia platycalyx</i>	»	1,0	9,7

¹ Данные химического анализа представлены в расчете на сухой вес листьев (Oates et al., 1977).

дов (табл. 6.2). Полученные результаты подтвердили, что содержание танинов — ключевой фактор, от которого зависит выбор растений. Обезьяны отказываются от тех частей растений, содержание танинов в которых превышает 0,2% сухого веса (Oates et al., 1977). Однако это не единственный фактор, играющий роль пищевой детерминанты. Например, обезьяны часто отказываются от зрелых листьев, так как обычно с возрастом в них значительно возрастает содержание танинов, однако отказ связан и с увеличением жесткости листьев (более высокое содержание лигнина), и со снижением их питательной ценности.

Данные табл. 6.2 позволяют сделать вывод о том, что содержание алкалоидов *per se* мало влияет на выбор пищи. По-видимому, эти обезьяны способны в значительной степени осуществлять детоксикацию алкалоидов. Так же как и в случае с горной гориллой, возможно, что небольшая горечь листьев служит пищевым аттрактантом. При одновременном присутствии танинов и алкалоидов может наблюдаться взаимосвязь их действия. Например, зрелые листья *Celtis durandii* поедаются довольно охотно, хотя содержание в них танинов выше среднего; вероятно, высокое содержание танинов компенсируется сравнительно низкой концентрацией алкалоидов. Не исключено, что выбор толстотелом некоторых видов растений определяется вторичными соединениями других классов, анализ которых Оэте (Oates et al., 1977) не проводил. Например, возможно, что во взрослых листьях *Celtis africana* присутствуют какие-либо химические детергенты, и поэтому они почти совсем не поедаются

толстотелом, несмотря на сравнительно умеренную концентрацию и танинов, и алкалоидов (табл. 6.2).

Сходные опыты, проведенные с толстотелом *Colobus satanas* (чертова обезьяна), живущим в заповеднике Дуала-Эдеа в Камеруне, подтвердили не учитывающееся прежде влияние танинов на выбор пищи обезьянами (McKey et al., 1978). Зрелые листья распространенных в этом заповеднике деревьев содержат в два раза больше фенолов (и танинов), чем листья таких же растений, изученных прежде в заповеднике Кабале. Очевидно, эта разница связана с более низким содержанием питательных веществ в почвах Камеруна по сравнению с Западной Угандой. Из-за высокой концентрации в листьях танинов и других фенолов толстотелы, живущие в Дуала-Эдеа, избегают поедать листья почти всех видов деревьев, широко распространенных в этом районе, и вместо этого питаются только листьями редко встречающихся листопадных деревьев и вторичных лиан. Этого недостаточно, чтобы обеспечить их пропитание, и в отличие от других видов *Colobus* эти обезьяны поедают семена растений. Семена составляют почти половину их рациона. Таким образом, в результате существования «фенольного барьера» у большинства видов распространенных в этом районе деревьев обезьяны были вынуждены изменить стратегию при поиске пищи, частично переключившись с листьев на семена.

Остается невыясненным, могут ли танины играть существенную роль как детерrentы для других приматов, живущих в других местообитаниях на различных континентах. При проведении опытов по питанию возникает множество экспериментальных трудностей, а также многочисленные проблемы при интерпретации их результатов, что почти не отражено в данной книге. Чтобы расширить наши неполные в настоящее время знания о выборе пищи приматами, совершенно необходима более сложная программа, требующая усилий как экологов, так и фитохимиков при изучении флоры и фауны влажных тропических лесов.

IV. Человек

1. Выбор растений для питания

В распоряжении первобытного человека был широкий выбор растений для еды. Об этом можно судить по растительным остаткам, найденным на стоянках неолитического человека. Об этом же говорит набор растений, используемых в пищу в настоящее время народностями с примитивной культурой, такими, как бушмены в Африке или веды на Цейлоне. С относительно

недавнего времени в результате развития цивилизации и урбанизации выбор растений для питания становится все более ограниченным. Ограниченность современного рациона отражена в малом числе главных сельскохозяйственных культур; в Великобритании, например, для потребления человеком выращивается меньше дюжины основных культур.

На выбор пищи оказывают глубокое влияние усовершенствования по двум основным направлениям — в сфере культивирования растений и в сфере приготовления пищи. Человек проводил селекцию, отбирая среди диких видов линии с необходимыми для него свойствами; при этом удалось освободить растительные ткани от многих вредных соединений или по крайней мере снизить их концентрацию. Например, клубни дикого картофеля часто обладают горьким вкусом и токсичностью, что связано с высоким содержанием алкалоидов. Индейцам Южной Америки, которые первые ввели в культуру картофель, удалось избавить клубни от этих недостатков, и современные сорта почти полностью лишены алкалоидов. Напротив, благоприятные особенности растений при разведении и селекции были усилены; культивируемые плоды, такие, как яблоки, груши, земляника, имеют большее содержание сахара и более привлекательно окрашены, чем их дикие родственники.

Большое значение для изменения вкусовых качеств и степени усвояемости растений имеет способ приготовления. Вряд ли картофель стал бы таким распространенным компонентом пищи, если бы его употребляли в сыром виде; дело в том, что без варки его крахмал почти не расщепляется в организме животного. В то же время варка и другие способы обработки растений приводят к разрушению или удалению многих токсичных компонентов, в результате чего становится доступным для еды более широкий круг растений. Например, в процессе приготовления разрушаются ингибиторы трипсина, нежелательные компоненты сырых соевых бобов. Плоды лебеды кино (*Chenopodium quinoa*) содержат токсичный сапонин, который можно удалить погружением плодов на ночь в воду; обработанные таким образом семена размалывают в муку для выпечки хлеба.

Имея большие возможности выбора растений для питания, человек руководствуется в этом выборе различными качествами, такими, как цвет, форма, запах, вкус и текстура. Как и для других животных, сладкий вкус и аромат очень привлекательны для человека, в то время как острый, горький и вяжущий вкус, как правило, служат репеллентами. Однако некоторая степень кислотности, горечи или вяжущего вкуса в присутствии сахара увеличивает привлекательность пищи, которая иначе воспринимается как пресная. Любовь к горькому привкусу мо-

жет развиваться, о чем свидетельствует, например, то, что любители пива все больше предпочитают более горькое пиво. В данном случае горечь определяется компонентами хмеля, гупулонами и лупулонами, которые первоначально добавляли лишь для улучшения процесса пивоварения.

Хотя многое известно о биохимических основах вкусовых ощущений, вопрос о том, каким образом учитывать эти знания при выборе растений для пищи, остается открытым, так как наши сведения о корреляции химических особенностей растений и их вкусовых достоинств недостаточно точны. В данной главе будут рассмотрены более детально три вопроса: химия вкуса, химические основы сладкого вкуса и вкусовые интенсификаторы.

2. Химия вкуса

В последние годы достигнуты большие успехи в химическом анализе вкусовых особенностей пищи. Некоторые типичные результаты представлены в табл. 6.3. Огромную роль в идентификации растительных летучих соединений сыграли совершенные современные приборы, прежде всего газовые хроматографы. Газожидкостная хроматография является идеальным способом быстрого и чувствительного разделения компонентов, детерминирующих запах. Тем не менее при изучении отдельных активных соединений, часто присутствующих в растениях в следовых количествах, все еще существует много экспериментальных трудностей. Например, чтобы идентифицировать летучие компоненты запаха сельдерея, необходимо подвергнуть экстракции 5 т этих растений.

Следует также напомнить, что окончательная идентификация специфических запахов зависит от субъективной оценки человека. Только нос человека может уловить, а мозг — определить, что данное вещество или смесь веществ обладают запахом малины, черной смородины или персика. При изучении вкуса необходимо уделить большое внимание подбору вкусовых стандартов и использованию методов органолептического контроля. Для описания вкуса следует разработать специальные термины, чтобы стандартизировать процедуру его оценки. Уже сделано несколько попыток классифицировать запахи и опубликованы подробные обзоры с их описанием (Harper et al., 1968 b; Harper, 1975).

Как видно из табл. 6.3 и рис. 6.2, в настоящее время идентифицирован вкус многих фруктов (Nursten, 1970). В некоторых случаях он определяется единственным соединением, как у яблок, персиков, кокосового ореха и груши, в других — представлен смесью нескольких компонентов: аромат банана, на-

Таблица 6.3. Химические компоненты, определяющие вкус и аромат плодов и овощей

Растения	Компоненты, идентифицированные как носители запаха
Фрукты	
Яблоки	Этил-2-метилбутират
Бананы	Амилацетат, амилпропионат и эвгенол
Кокосовые орехи	α -Ноналактон
Грейпфруты	(+)-Нуткатон
Лимоны	Цитраль
Мандарины (желтое вещество кожуры)	Метил-N-метилантранилат и тимол
Персики	Ундекалактон
Груши	Этил-транс-2,цис-4-декадиеноат
Малина	1-(<i>n</i> -Гидроксифенил)-3-бутанон
Ваниль	Ванилин
Овощи	
Перец черный	2-Изобутил-3-метоксипиразин
Сельдерей	Алкилиденфталаты, диацетил- и цис-гекс-3-енил-пироват
Огурец	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCHO}$
Чеснок	Ди-2-пропенилдисульфид
Лук ¹	Дипропилдисульфид, пропантиол
Грибы	Лентионин

¹ Сырой лук содержит также слезоточивое начало, пропантилал-S-оксид, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH-S}\rightarrow\text{O}$.

пример, обусловлен смесью алифатических эфиров и ароматического фенола — эвгенола. Существуют и более сложные комплексы: аромат абрикоса, очевидно, зависит от смеси около десяти монотерпенов.

Однако для двух плодов, черной смородины и земляники, анализы пока не дают положительных результатов. В обоих случаях было выделено свыше ста летучих веществ, но остается неизвестным, какое из них ответственно за специфический аромат. Для искусственной клубничной эссенции используют синтетическое вещество этил-1-метил-2-фенилглицидат. Еще одна неудача постигла исследователей при изучении кофе и шоколада, в которых обнаружено свыше 700 соединений. Однако не удастся выяснить, какое из них, если таковое имеется, определяет аромат; не исключено также, что это соединение пока не обнаружено.

Из этой и других работ следует, что часто главную роль играют минорные компоненты, которые в некоторых случаях более характерны для запаха, чем летучие соединения, найденные в большом количестве. Например, у лимона до 70% эфирного масла составляет лимонен, но запах лимона связан с присутствием цитраля, составляющего менее 5% массы масла. Эф-

фektivность некоторых летучих веществ в создании аромата иллюстрирует пример с огуречным запахом, который определяется альдегидом нона-2,6-диеналем в концентрации 0,0001 ч. на млн. (табл. 6.3).

Вряд ли существует прямая корреляция между запахом и химической структурой соединения. Можно ли было представить, что два близкородственных вещества — ундекалактон и α-ноналактон (рис. 6.2) — дают два таких разных запаха, как запах персика и кокосового ореха соответственно. Каким обра-

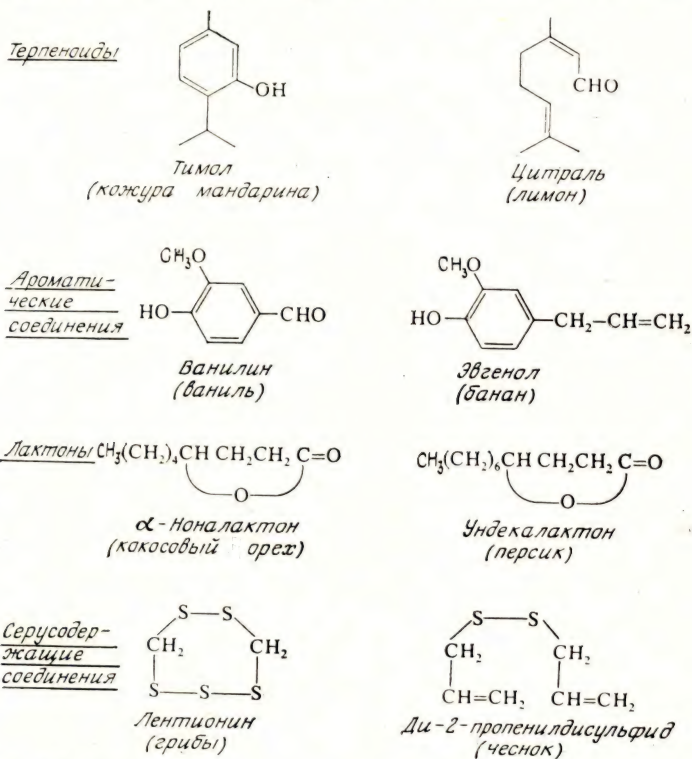


Рис. 6.2. Структура некоторых веществ, определяющих запах.

зом простая разница в числе метиленовых групп, не входящих в цикл, может обусловить такое резкое изменение запаха? Другой замечательный пример представляют молекулы, ответственные за запах ванили и имбиря. Ванилин — характерное вещество стручков ванили — обладает сладким, ароматным запахом. В результате конденсации ванилина с ацетоном и восстановления двойной связи возникает цингерон — соединение пряное и едкое!

Анализ корней имбиря (*Zingiber officinale*) показал, что цингерон образуется как артефакт из истинных природных действующих начал — гингерола и парадолла, также обладающих жгучим и пряным вкусом. Родственные им соединения, определяющие острый вкус *Curcuma longa* (также сем. *Zingiberaceae*), черного и стручкового перца, представлены на рис. 6.3. В данном случае наблюдается некоторая зависимость между степенью остроты и структурой соединения. Так, меньшая степень остроты черного перца по сравнению со стручковым согласуется с гипотезой, что 4-гидрокси-3-метоксифенильная группа, присутствующая в цингероне и капсаицине, определяет острый вкус; замена ее на 3,4-метилendioксифенильную группу, как в пиперине, уменьшает степень остроты.

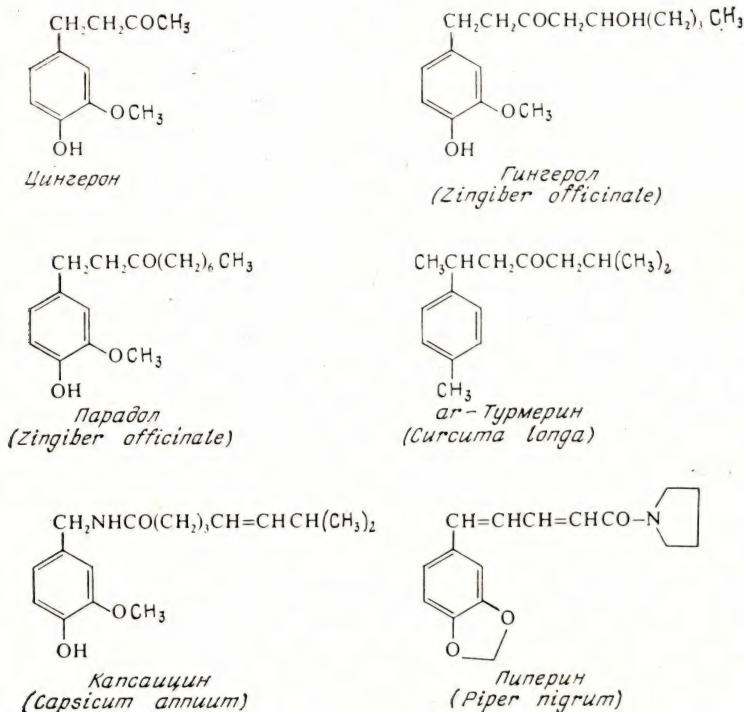


Рис. 6.3. Структура растительных веществ с острым вкусом.

При любом обсуждении вопроса об аромате пищи необходимо отметить роль летучих соединений, содержащих серу. Ранее были уже рассмотрены горчичные масла, определяющие острый вкус горчицы и других крестоцветных и выступающие в

роли репеллентов при питании насекомых (с. 156). В то время как в небольших количествах в качестве приправы к пище горчица для человека привлекательна, в значительном количестве она становится репеллентом. Культивируемая горчица обаяна своим вкусом сочетанию двух свойств: остроты, обусловленной аллилизотиоцианатом, и «жгучести», обусловленной *n*-гидроксibenзилisотиоцианатом. Нежелательными минорными компонентами, возникающими при обработке или порче горчицы, являются бутилизотиоцианат, который отличается неприятным вкусом, и аллилнитрит, придающий горчице луковый привкус.

Такие овощи, как лук и чеснок, также содержат серусодержащие компоненты, главным образом алифатические дисульфиды (табл. 6.3; Johnson et al., 1971). И в этом случае запах может восприниматься двояко, будучи привлекательным для одних организмов и отталкивающим для других. Наконец, следует отметить еще одно серусодержащее вещество, замечательное тем, что оно не имеет неприятного запаха. Это лентинин, в структуру которого входят пять атомов серы, соединенных в кольцо с двумя метиленовыми группами (табл. 6.3). Он представляет собой ценное ароматическое начало культивируемого в Японии гриба сиитаке, *Lentinus edodes*.

3. Химия сладкого вкуса

Сладкий вкус растительных тканей чаще всего определяется смесью трех обычных сахаров, присутствующих в различных пропорциях: глюкозы, фруктозы и сахарозы. В большинстве растений преобладает дисахарид сахароза; это запасная форма сахаров, и у некоторых растений, например у сахарного тростника (в стеблях) и у сахарной свеклы (в корнях) она накапливается в большом количестве. Сахарозу рассматривают как стандарт сладости для человека, и с ней сравнивают все другие сладкие вещества, сопоставляя растворы соответствующей концентрации. Как видно из табл. 6.4, два составляющих сахарозу компонента отличаются от нее по сладости, при этом глюкоза — менее, а фруктоза более сладкое вещество. Другие встречающиеся в природе моно- и олигосахара обычно, но не всегда, имеют сладкий вкус. Так, дисахариды мальтоза, гентибиоза и лактоза — сладкие, но трисахарид раффиноза — безвкусный.

Сладость, однако, присуща не только растительным сахарам. Как хорошо известно, многие синтетические вещества значительно превосходят сахарозу по сладости. Два наиболее известные из них — цикламат и сахарин — слаще в 30 и 500 раз соответственно. Правда, принимать их с пищей не рекоменду-

Таблица 6.4. Относительная сладость органических молекул

Соединения	Степень сладости по сравнению с сахарозой	Соединения	Степень сладости по сравнению с сахарозой
Глюкоза	0,70	Сахарин	500
Сахароза	1,00	Нарингениндигидрохалкон	500
Фруктоза	1,30	Неогесперидиндигидрохалкон	1000
Цикламат	30	Белок серендип	3000
Глицирризин	50	Белок тауматин	5000
Стевиозид	300		

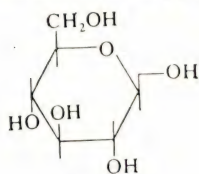
ется. Во-первых, в отличие от сахарозы они оставляют привкус во рту (например, после сахарина), а во-вторых, предполагают, что их постоянное употребление в течение многих лет может вызвать у человека рак. Хотя доказательства их канцерогенности не очень убедительны, в некоторых странах цикламат уже запрещен в качестве пищевой добавки и даже к использованию сахараина относятся с осторожностью. Применение синтетических сладких соединений искусственно в том смысле, что они при добавлении к пище или воде придают им сладкий вкус, но не дают дополнительной калорийности. В последнее время часто подчеркивается опасность чрезмерного содержания сахара в рационе человека (Yudkin, 1972). Тем более оправдано использование искусственных сладких веществ в рационе диабетиков.

В силу этих причин в настоящее время активно ведется поиск природных растительных сладких веществ неуглеводной природы, и ряд таких соединений найден и предложен для промышленного производства. Известно, что в растениях присутствуют некоторые очень сладкие вещества, отличающиеся по строению от углеводов. Одно из наиболее известных — стевиозид, гликозид дитерпена, который обнаружен в листьях *Stevia rebaudiana* (Compositae). Другое такое вещество — глицирризин, глюкуронид тритерпена из корней солодки. Он обладает тем недостатком, что после него во рту сохраняется лакричный привкус. Структура этих и ряда других сладких веществ показана на рис. 6.4; степень их сладости приведена в табл. 6.4.

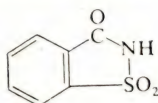
Наиболее замечательно обнаружение сладких веществ белковой природы в плодах двух растений из Западной Африки: *Dioscoreophyllum cumminsii* (Menispermaceae) и *Thaumatococcus daniellii* (Marantaceae). Огромная степень сладости этих плодов привела к их широкому использованию местным населением и отражена в их бытовых названиях: «плод-сюрприз» и «чудесные

плоды Судана» соответственно. Первоначально думали, что эти сладкие вещества представляют собой гликопротеины, но после выделения их в чистом виде установили, что это простые белки. Они получили различные названия: монеллин, серендип, тауматины I и II. При гидролизе этих белков обнаруживают все обычные аминокислоты за исключением гистидина. Известно, что простой дипептид — метиловый эфир аспартилфенилаланина обладает сладким вкусом, так что сладость этих белков может определяться небольшим участком аминокислотной последовательности.

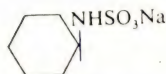
Степень сладости может зависеть также от вторичной и третичной структуры белка. Это подтверждается тем, что в результате денатурации монеллина при нагревании раствора до



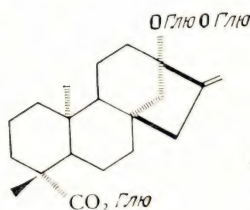
Глюкоза



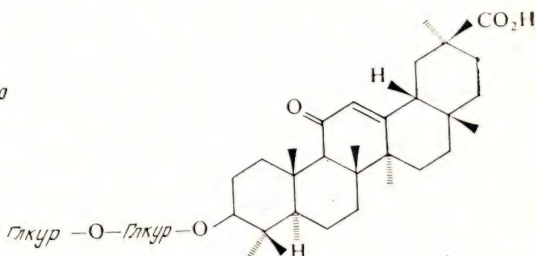
Сахарин



Цикламат



Стевиозид



Глицирризин

Рис. 6.4. Структура некоторых соединений со сладким вкусом. Глкур — остаток глюкуроновой кислоты.

70—75 °C сладкий вкус исчезает. При определении последовательности аминокислотных остатков было показано, что монеллин состоит из двух субъединиц, содержащих 50 и 42 аминокислоты соответственно; их разделение приводит к потере сладости (Bohak, Li, 1976). Есть доказательства, что в участке молекулы, ответственном за сладкий вкус, соседствуют цистеин и метионин.

Наконец, другой тип природных сладких веществ был обнаружен совсем неожиданно при изучении горечи плодов *Citrus* (Horowitz, 1964). Водорастворимое горькое соединение было идентифицировано как нарингин (7-неогесперидозид нарингенина), формула которого представлена на рис. 6.5. Было установлено, что для сохранения горечи необходима строго определенная конфигурация молекулы: флавоновое ядро должно быть связано с глюкозой и рамнозой с обязательным положением связи между ними $\alpha 1 \rightarrow 2$. Изменение характера связи, например в нарингенин-7-рутинозиде (связь рамнозы и глюкозы $\alpha 1 \rightarrow 6$), другом компоненте *Citrus*, приводит к потере горечи; это соединение совершенно безвкусно. Еще более важное открытие было сделано при химической модификации горького нарингина, заключавшейся в разрыве центрального пиранового коль-

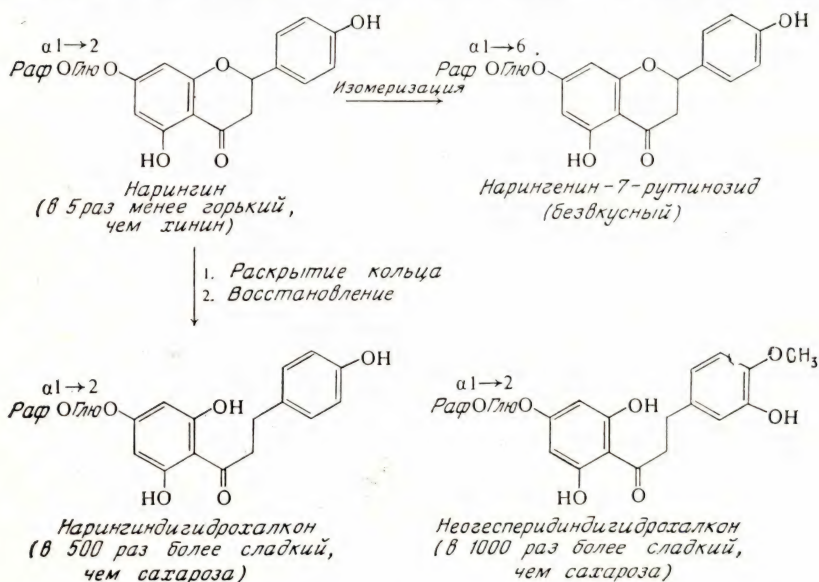


Рис. 6.5. Превращение горьких флавоноидов в сладкие.

ца и восстановлении изолированной двойной связи. Оказалось, что образующаяся при этом молекула дигидрохалкона обладает интенсивным сладким вкусом. Таким образом, путем простой химической модификации можно превратить очень горькое вещество в очень сладкое. Как и в случае горечи, для проявления сладкого вкуса необходима строго определенная конфигурация молекулы. Для максимального проявления сладости требуется присутствие специфического углеводного компонента — неогес-

периодозы (Рам α 1 \rightarrow 2 Глю). Несколько известных природных дигидрохалконов содержат в качестве углеводного компонента только глюкозу или рамнозу; они обладают лишь слегка сладким или горько-сладким вкусом. Вместе с тем дигидрохалкон, представляющий производное нарингина, в 500 раз, а производное неогесперидина (рис. 6.5) в 1000 раз слаще сахарозы в расчете на моль. Последнее соединение представляет собой самый сладкий из известных дигидрохалконов, и в США налажено его промышленное производство.

Тот факт, что путем простой перестройки можно превратить такое горькое соединение, как нарингин, в сладкое, позволяет предположить, что рецепторы, ответственные за восприятие сладости и горечи, локализованы вблизи друг от друга. Это также следует из того, что некоторые сахара (например, манноза) имеют горько-сладкий вкус, а некоторые производные сахаров (пентоацилглюкоза) — по настоящему горькие (Birch, Lee, 1974). Недавние эксперименты по тестированию рецепторов сладкого и горького вкуса с помощью метил- α -D-маннозида и других модельных сахаров указывают, что на языке они действительно расположены близко, на расстоянии 3-4 Å друг от друга (Birch, Mylvagan, 1976). Предполагают, что молекула сахара поляризована на вкусовом рецепторе и стерически ему соответствует, как изображено на рис. 6.6. Взаимодействие двух рецепторов наблюдали, когда путем предварительного насыщения сладкими или горькими молекулами снижали ответную реакцию соответственно на горечь или сладость.

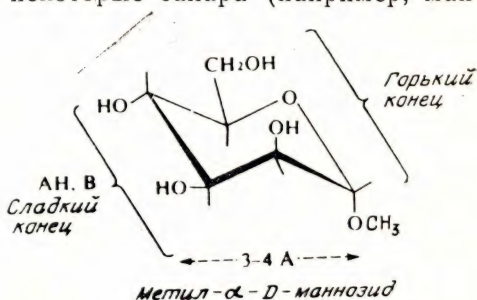


Рис. 6.6. Структурные требования к рецепторам сладкого и горького вкуса у человека.

4. Интенсификаторы и модификаторы вкуса

Наконец, в этой главе следует уделить внимание веществам, усиливающим вкус и аромат, так как такие соединения встречаются в природе и могут в значительной степени определять аппетитность растений как для насекомых, так и для высших животных. Интенсификаторы вкуса представляют собой простые молекулы, которые сами не влияют на вкус, но при взаимодействии с другими вкусовыми молекулами усиливают

эффект последних. Их добавляют к пище, чтобы выявить естественный вкус или аромат. Наиболее известный интенсификатор — хлористый натрий, вещество, которое благоразумно использовать только в небольших количествах из-за его собственного соленого вкуса. В последние годы в пищевой индустрии как прекрасные интенсификаторы вкуса и аромата используют глутамат натрия и 6-гидроксипурин-5'-мононуклеотид. Оба соединения встречаются в природе; последнее из них впервые было выделено из пелакиды (*bonito fish*).

Наиболее необычным интенсификатором или модификатором вкуса является гликопротеин — миракуларин с мол. массой 44 000, который обнаружен в плодах *Synsepalum dulcificum* (Sapotaceae). Он обладает способностью уничтожить кислый вкус, не нарушая ощущение сладкого. Наиболее отчетливо его действие можно видеть, если есть лимоны, содержащие много лимонной кислоты, и тщательно пережевывать мякоть. Лимоны становятся сладкими, как апельсины! Эффект сохраняется приблизительно в течение часа, а затем исчезает. Предполагают, что действие этого вещества определяется тем, что мембрана вкусового рецептора связывает гликопротеин и полностью теряет способность реагировать на кислое.

Другая не менее замечательная модификация вкуса наблюдается при действии пентациклических тритерпенов, гимнеминов, которые содержатся в листьях *Gimnema sylvestre* (Asclepiaceae). В данном случае действие направлено на рецепторы сладкого вкуса; если пожевать эти листья, любая пища теряет сладость и отчасти подавляется ощущение горечи, т. е. сразу притупляются несколько из наиболее важных вкусовых ощущений. Способность замаскировать сладость, которая служит главным аттрактантом пищи, несомненно, может представлять ценность для растений в их борьбе за сохранение жизни. Отпугивающее действие гимнеминов на травоядных, защищающее растения, в которых содержатся эти вещества, изучали Грэниш и др. (Granish et al., 1974). Они установили, что гимнемовые кислоты действуют как пищевые детерренты на гусениц *Prodenia eridania*. Это детеррентное действие проявляется даже в случае рациона, лишенного сахара, так что при этом, очевидно, не изменяется вкусовая ответная реакция насекомых. Вероятно, рецепторы сладкого вкуса насекомых и млекопитающих существенно различаются.

По-видимому, гимнемовые кислоты действуют в роли защитных веществ двояким образом: они выступают как детерренты в отношении насекомых и оказывают более глубокое действие на вкусовые рецепторы млекопитающих. Эти вещества, возможно, только первые представители ряда сложных химических соеди-

нений, способных выступать в роли детеррентов во взаимоотношениях растений и животных.

Рассмотренные выше модификаторы вкуса действуют не только на человека, но и на обезьян *Cercopithecus aethiops*. Вместе с тем гимнемовые кислоты и миракуларин в меньшей степени влияют на собак или кроликов и, очевидно, не изменяют восприятие сладкого и кислого вкуса у свиней, крыс и морских свинок (Hellekant, 1976). Обнаружено также, что сладкие белки, монеллин и тауматин, не воспринимаются как сладкие вещества собаками, хомячками, свиньями и кроликами. Таким образом, накапливается все больше доказательств, что в пределах царства млекопитающих природа рецепторов сладкого вкуса варьирует.

ЛИТЕРАТУРА

Книги и обзоры

- Arnold G. W., Hill J. L. (1972). Chemical factors affecting selection of food plants by ruminants. In: Harborne J. B. (ed.), *Phytochemical Ecology*, pp. 72—102, Academic Press, London.
- Bate-Smith E. C. (1972). Attractants and repellents in higher animals. In: Harborne J. B. (ed.), *Phytochemical Ecology*, pp. 45—56, Academic Press, London.
- Birch G. G., Lee C. K. (1971). The chemical basis of sweetness in model sugars. In: Birch G. G., Green L. F. and Coulson C. B. (eds.), *Sweetness and Sweeteners*, pp. 95—111, Applied Science, London.
- Harper R., Bate-Smith E. C., Land D. G. (1968a). Odour Description and Odour Classification, 191 pp. J. and A. Churchill, Ltd., London.
- Horowitz R. M. (1964). Relations between the taste and structure of some phenolic glycosides. In: Harborne J. B. (ed.), *Biochemistry of Phenolic Compounds*, pp. 545—572, Academic Press, London.
- Inglett G. E. (1975). Protein sweeteners. In: Harborne J. B. and Van Sumere C. F. (eds.), *The Chemistry and Biochemistry of Plant Proteins*, pp. 265—280, Academic Press, London.
- Johnson A. E., Nursten H. E., Williams A. A. (1971). Vegetable volatiles: a survey of components identified, *Chem. Ind.*, 556—565; 1212—1224.
- Moncrieff R. W. (1967). *The Chemical Senses*, 3rd edn., 760 pp., Leonard Hill, London.
- Nursten H. E. (1970). Volatile compounds: the aroma of fruits. In: Hulme A. C. (ed.), *The Biochemistry of Fruits and Their Products*, vol. 1, pp. 239—268, Academic Press, London.
- Ramwell P. W., Sherratt H. S. A., Leonard B. E. (1964). The Physiology and pharmacology of phenolic compounds in animals. In: Harborne J. B. (ed.), *Biochemistry of Phenolic Compounds*, pp. 457—510, Academic Press, London.
- Rohan T. A. (1972). The chemistry of flavour. In: Harborne J. B. (ed.), *Phytochemical Ecology*, pp. 57—71, Academic Press, London.
- Rothschild M. (1972). Some observations on the relationship between plants, toxic insects and birds. In: Harborne J. B. (ed.), *Phytochemical Ecology*, pp. 1—12, Academic Press, London.
- Schaller G. B. (1963). *The Mountain Gorilla*, University of Chicago Press, Chicago and London.
- Shepherd A. (1965). *The Flight of the Unicorns*, Elck Books, London.
- Yudkkin J. (1972). Pure, White and Deadly—the Problem of Sugar, Davis-Poynter, London.

Цитируемая литература

- Amoore J. E., Forrester L. J. (1976). *J. Chem. Ecol.*, **2**, 49—56.
- Bate-Smith E. C., Metcalfe C. R. (1957). *J. Linn. Soc. (Bot.)*, **55**, 669—705.
- Birch G. G., Mylvaganan A. R. (1976). *Nature (Lond.)*, **260**, 632—634.
- Bohak Z., Li S. L. (1976). *Biochem. Biophys. Acta*, **727**, 153—170.
- Cooper-Driver G., Finch S., Swain T., Bernays E. (1977). *Biochem. System. Ecol.*, **5**, 177—183.
- Granich M. S., Halpeon B. P., Eisner T. (1974). *J. Insect Physiol.*, **20**, 435—439.
- Harper R. (1975). *Chem. Senses Flavor*, **1**, 353—357.
- Harper R., Bate-Smith E. C., Land D. G., Griffiths N. M. (1968b). *Perfumery and Essential Oil Record*, 1—16.
- Hellekant G. (1976). *Chem. Senses Flavor*, **2**, 89—95; 97—106.
- Jones D. A. (1972). *Genetica*, **43**, 394—406.
- Jones E. C., Barnes R. J. (1967). *J. Sci. Fd. Agr.*, **18**, 321—324.
- McKey D., Waterman P. G., Mbi C. N., Garilan J. S., Struhsaker T. T. (1978). *Science*, **202**, 61—63.
- Oates J. F., Swain T., Zantovska J. (1977). *Biochem. System. Ecol.*, **5**, 317—321.
- Oh H. K., Sakai T., Jones M. B., Langhurst W. M. (1967). *Appl. Microbiol.*, **15**, 777—784.
- Park R. J., Sutherland M. D. (1969). *Aust. J. Chem.*, **22**, 495—496.
- Reid C. S. W. (1973). In: Butler G. W. and Bailey R. W. (eds.), *Chemistry and Biochemistry of Herbage*, vol. 3, pp. 215—261, Academic Press, London.
- Swain T. (1976). In: Bellairs A. d'A. and Cox C. B. (eds.), *Morphology and Biology of Reptiles*, *Linn. Soc. Symp.*, **3**, 107—122.

Глава 7

Феромоны и защитные вещества животных

1. Введение

Огромное значение химической коммуникации в биологических системах в настоящее время общепризнано. Наряду со способами общения посредством акустических и оптических сигналов для большинства групп животных жизненно важную роль играют и сигналы, действующие на органы обоняния. В предыдущих главах уже были приведены соответствующие примеры, когда поведение насекомых при опылении растений и при питании контролировалось такими сигналами. В этой главе поставлена задача рассмотреть это явление более детально, уделив особое внимание химической структуре участвующих в этих процессах органических соединений.

Химические сигналы в самом широком смысле служат универсальными признаками жизни. В определенной форме они существуют внутри клеток, а также внутри организмов и между ними. Существуют четкие доказательства такого взаимодействия у низших растений; например, сиренин служит половым феромоном водной плесени *Allomyces*, а циклический АМР — феромоном агрегации амёб слизевика *Dictyostelium discoideum*. У высших растений летучие соединения участвуют во взаимоотношениях между организмами. Примером может служить вредное действие, опосредованное монотерпеноидами и другими соединениями, которое одно растение оказывает на другое, и известное как явление аллелопатии (гл. 8). Однако только в царстве животных химические сигналы, действующие на органы обоняния, широко распространены и служат огромному числу различных целей. Такие сигналы животное использует для удовлетворения своих нужд при питании, воспроизведении и защите от нападения хищников. В группах социальных животных такие соединения играют также важную роль при общении особей одного вида. Летучие соединения, используемые для коммуникации в пределах вида, называют феромонами, а для коммуникации между различными видами — алломонами. Это различие не всегда выражено четко, так как одно и то же соединение может использоваться для той и другой цели.

Хотя феромоны найдены у самых различных представителей животного мира, большая часть наших сведений об этих соеди-

нениях получена на основании опытов с насекомыми. Отчасти это объясняется тем, что с помощью феромонов сравнительно легко управлять активностью насекомых, тогда как млекопитающие значительно труднее поддаются такому контролю. Отчасти же это связано с тем, что изучение феромонов насекомых имеет практическое значение. Идентификация феромонов у насекомых сразу же дает в руки исследователей средство управления размером популяции, а в случае насекомых-вредителей — и средство борьбы с ними.

В настоящее время хорошо доказано, что феромоны участвуют и во взаимодействии млекопитающих. Наглядные примеры тому можно привести из половой жизни мышей и крыс, содержащихся в клетках. Пахучие вещества мочи самцов мыши, например, индуцируют и изменяют эстральный цикл самок. Это действие сильнее проявляется у самок, цикл которых подавлен при содержании в группах, лишенных самца, что также представляет косвенное доказательство влияния феромонов. У человека подобное явление наблюдали при регистрации менструальных циклов у студенток, проживавших совместно в общежитии университета; у большинства из них происходила синхронизация цикла и одновременное наступление менструаций. Хотя такие эффекты у млекопитающих сейчас общепризнаны, действующие начала остаются неизвестными, и дальнейшее обсуждение лучше отложить до времени, когда будут лучше изучены молекулярные основы этих сигналов.

У насекомых феромоны секретируются экзокринными железами и передаются другим представителям вида в форме летучих соединений. Эффективность некоторых половых феромонов насекомых общеизвестна. Чтобы вызвать ответную реакцию, достаточно всего лишь нескольких молекул, и эти несколько молекул действуют на значительном расстоянии. О силе воздействия половых феромонов свидетельствует тот факт, что для привлечения самцов непарного или тутового шелкопряда достаточно меньше чем 1 мкг/с выделяемых самкой феромонов; самцы начинают реагировать при концентрации феромона в воздухе всего лишь 100 молекул/мл. Одна самка бабочки выделяет феромоны, которые, по выражению Вилсона (Wilson, 1972), образуют «активное воздушное пространство», занимающее несколько километров в длину и свыше ста метров в диаметре. Любой самец, попадающий в это активное пространство, поворачивает навстречу запаху и летит в направлении самки. Размеры активного пространства зависят от скорости ветра: с увеличением скорости ветра его размеры уменьшаются. Чтобы проявить активность в такой системе, вещество должно быть очень летучим и обладать небольшой молекулярной массой. Действительно, большинство половых феромонов попадает в эту

категорию — они являются производными углеводов с числом атомов углерода от 5 до 20 и мол. массой 80—300.

В отличие от этих переносимых воздухом феромонов феромоны водных организмов должны быть менее летучими, характеризоваться большей молекулярной массой и, очевидно, должны быть водорастворимыми. Эффективность их действия может зависеть от скорости диффузии в воде, увеличивающейся при наличии естественных или искусственных потоков. Следует отметить, что многие феромоны водных организмов представляют собой белки. Это установлено для женского фактора, образующего *Volvox* (Chlorophyta) (Starr, 1968), и для вещества, контролирующего привлечение и расселение личинок морских желудей *Balanus balanoides* (Crisp, Meadows, 1962). Сигналы, передаваемые в воде, могут быть обусловлены веществами, имеющими стероидную природу. Так, самки рыбы *Lebistes reticulatus* выделяют эстрогены для привлечения самцов (Amouriq, 1965).

Для биохимиков одна из наиболее интересных проблем в изучении феромонов животных — проблема их биосинтетического происхождения. У насекомых многие феромоны синтезируются *de novo* из простых исходных веществ. Вместе с тем насекомые могут получить феромоны из растительных источников и использовать их непосредственно или после преобразования. Известно много примеров, когда членистоногие черпают соединения (алломоны) из растений и применяют их для защиты. Сам факт, что животные могут использовать растительные токсины для защиты, говорит в пользу такой же функции этих соединений в самих растениях. Вряд ли животные заимствовали и приспособливали бы для своих нужд химические защитные средства растений, если бы они уже не были опробованы в процессе отбора.

Особый интерес представляет использование животными таких растительных соединений, как алкалоиды, физиологическая активность которых в организме животного хорошо известна. Например, питающаяся *Senecio* бабочка-медведица защищается от поедания птицами с помощью запасаания в тканях на личиночной стадии алкалоидов (с. 111). Другой пример, рассматриваемый в этой главе, касается аристолоховой кислоты, которую бабочка *Pachlioptera aristolochiae* использует с той же целью. Еще более замечательно то, что некоторые животные при выработке своих алкалоидов как средства защиты воспроизводят биосинтетические пути растений. Это наблюдается у многоножек, муравьев, божьих коровок, жуков-плавунцов и лягушек.

Другую группу защитных веществ, которые могут быть почерпнуты из пищи или синтезируются в организме животных, составляют терпеноиды. Например, личинки пилильщика обладают привычкой выпускать на своих преследователей масляни-

стые выделения, включающие полученные с пищей монотерпены. Эти выделения накапливаются у личинок в выросте (зобе) передней кишки. Вместе с тем шпанская мушка (*Lytta vesicatoria*) для устрашения нападающих испускает из коленного сустава терпеноидный токсин, который синтезируется *de novo*. Наконец, последняя группа защитных веществ, рассматриваемая в этой главе, — хиноны, которые, как и токсины шпанской мушки, синтезируются самим животным. Жуки-бомбардиры образуют их с целью защиты как «горячие секреты» в специальных железах.

За последние 20 с лишним лет сведения о феромонах и защитных веществах накапливаются с такой скоростью, что невозможно при ограниченном объеме книги представить здесь полный и исчерпывающий обзор по этому вопросу. Можно только проиллюстрировать состояние наших знаний соответствующими примерами. Более детальную информацию о феромонах насекомых можно получить из книг Джекобсона (Jacobson, 1972), Берозы (Berosa, 1970) и Риттера (Ritter, 1979). Феромоны млекопитающих рассмотрены в работах Албона (Albone, 1977) и Стоддарта (Stoddart, 1977). Обзор защитных веществ сделан Везерстоном и Перси (Weatherston, Percy, 1970), Шилдкнехтом (Schildknecht, 1971), Эйзнером (Eisner, 1972) и Тершем и др. (Tursch, 1976). Много о защитных веществах насекомых можно найти также у Рокштейна (Rockstein, 1978).

II. Феромоны насекомых

1. Половые феромоны

Термином «половые феромоны» обозначают соединения, выделяемые самками как для привлечения самцов, находящихся на некотором расстоянии, так и для побуждения их к спариванию, если они находятся вблизи. Этот же термин применяют к соединениям, выделяемым самцами для возбуждения самок. Последние соединения иногда называют афродизиаками, хотя, строго говоря, этот термин относится к лекарственным препаратам, усиливающим либидо у человека. Половые феромоны — наиболее изученная группа химических средств взаимодействия насекомых, и в настоящее время они найдены и охарактеризованы у множества различных видов. Только у *Lepidoptera* обнаружено свыше 200 видов, выделяющих женские феромоны, и не менее 60 видов, у которых аттрактанты выделяют самцы.

Простейшим по химической структуре половым аттрактантом является валериановая кислота — женский феромон шелкуна калифорнийского. Однако большинство феромонов относится к ненасыщенным спиртам, ацетатам или карбоксикислотам с

Таблица 7.1. Структура некоторых типичных половых феромонов насекомых

Структура и название	Пол	Организм
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{H}$ Валериановая кислота	♀	Личинка шелкоуна калифорнийского (<i>Limonius californicus</i>)
$\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{H}$ транс-9-Кето-2-деценовая кислота	♀	Пчела медоносная (<i>Apis mellifera</i>)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_6\text{OAc}^1$ цис-7-Додеценилацетат	♀	Капустная совка (<i>Trichoplusia ni</i>)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{OAc}$ цис-8-Додеценилацетат	♀	Восточная плодоярка (<i>Grapholitha molesta</i>)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{10}\text{OAc}$ цис-11-Тетрадеценилацетат	♀	Дубовая листовертка (<i>Archips semiferranus</i>)
транс-11-Тетрадеценилацетат	♂	Бабочка <i>Lycorea ceres ceres</i>
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{OAc}$ Гексадеценилацетат		
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{10}\text{OAc}$ цис-11-октадеценилацетат		
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ цис-6-генэйкозен-11-он		
	♀	Волнянка <i>Orygia pseudotsugata</i>

¹ Ас — ацетил.

длинной цепью (табл. 7.1). Среди них лучше всего изучена, несомненно, 9-кетодеценовая кислота, выделяемая пчелиной маткой (царицей) и привлекающая трутней к совокуплению с ней. Однако это только одно из 32 соединений подобной структуры, обнаруженных в голове матки. Родственная ей 9-гидроксидеценовая кислота, например, также представляет собой активное соединение, вызывающее образование и стабилизацию роя рабочих пчел.

В некоторых случаях роль феромонов играют алифатические циклические соединения, например фронталин и экзобревикомин — феромоны жуков родов *Brevicomis* и *Ips* (с. 138). Феромоны долгоносика хлопкового (*Anthonomus grandis*) составляют производные циклогексана. Существуют также ароматические феромоны. Фенол служит женским феромоном некоторых личинок жуков; очевидно, он образуется из тирозина, получаемого с пищей. Феромоном моли *Leucania impuris* является бензальдегид. Единственный известный феромон алкалоидной природы образуют самцы бабочек *Danaus* в андрокониях крыла. Происхождение этого феромона было рассмотрено ранее (с. 112).

Феромоны содержатся в насекомых в очень низкой концентрации, и для их выделения и идентификации требуется огром-

ное число особей. Каждая самка волнянки псевдотсуговой содержит около 40 нг феромона в последних сегментах брюшка. Чтобы выделить в достаточном количестве материал для определения, необходимо иметь не менее 6000 насекомых. Для извлечения 1,5 мг феромона из хлопковой моли было использовано около 1 млн неоплодотворенных самок.

У любого насекомого химическая структура преобладающего феромона обычно очень специфична, и небольшое изменение молекулы может привести к исчезновению или уменьшению

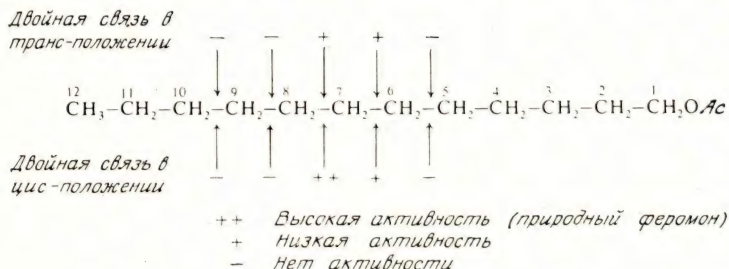


Рис. 7.1. Влияние положения двойной связи в ацетатах C_{12} -спиртов на их активность как половых аттрактантов у самцов капустной совки. Ас—ацетат.

ее активности. Большинство углеводородных феромонов содержит изолированную двойную связь, положение и стереохимия (*цис*- или *транс*-) которой имеет существенное значение. Это можно проиллюстрировать на примере феромона капустной совки (*Trichoplusia ni*). При тестировании ряда его синтетических аналогов было обнаружено, что все они значительно менее активны, чем природный феромон, а большинство вообще не обладает активностью (рис. 7.1) (Jacobson et al., 1970). Природный феромон — это *цис*-7-алкенилацетат. Его синтетический *транс*-7-изомер проявляет некоторую активность. По-видимому, существует общая закономерность: если не меняется положение двойной связи в молекуле, в определенной степени активны и *цис*- и *транс*-формы. У дубовой листовертки природный феромон самки представляет собой смесь *транс*- и *цис*-изомеров в отношении 2:1, что достаточно необычно. Природный феромон волнянки псевдотсуговой — чистый *цис*-6-генэйкозен-11-он, однако его синтетическая *транс*-форма также активно привлекает самцов этой моли (Smith et al., 1975).

Хотя структурные требования для активности половых феромонов сравнительно жестки, не исключено, что совершенно неродственные соединения оказывают одинаковое действие. Это доказано на примере таракана американского (*Periplaneta americana*), половое возбуждение которого наряду с природным

женским феромоном могут вызывать вещества, присутствующие в экстрактах из растительных тканей (Bowers, Bodenstein, 1971). Одно из таких активных соединений, найденное у голосеменных, идентифицировано как D-борнилацетат (рис. 7.2) и активно в концентрации 0,07 мг/см². Следует отметить, что L-изомер в 100 раз менее активен, чем D-изомер. Таким образом, в данном случае стереохимия имеет большое значение. Летучие соединения, действующие как феромоны на таракана, найдены также у ряда покрытосеменных; при обследовании 100 видов у

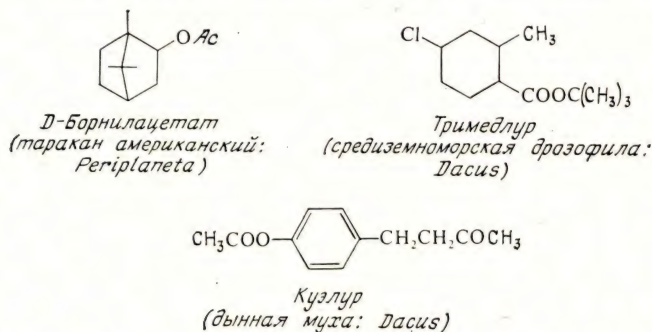


Рис. 7.2. Структура некоторых соединений, имитирующих половые феромоны.

восьми из них обнаружены активные компоненты неизвестной природы. Некоторые синтетические органические соединения также могут имитировать активность природных феромонов. Два из них нашли применение. Это тримедлур, активный в отношении средиземноморской дрозофилы, и куэлул, который привлекает самцов дынной мухи (*Dacus cucurbitae*). Строение этих двух соединений изображено на рис. 7.2. В некоторых случаях при изучении химии полового поведения были выявлены специфические взаимоотношения между растением и насекомым, которое на нем живет и размножается. Так, Риддифорд и Вильямс (Riddiford, Williams, 1967) обнаружили, что павлиноглазки Полифема (*Antheraea polyphemus*) могут спариваться только в присутствии листьев красного дуба (*Quercus rubra*). Анализ показал, что эманация листьев содержит летучий углеводород *транс*-2-гексаналь, попадание которого на рецепторы антенн самок служит триггером для выделения ими феромонов, которые в свою очередь побуждают самцов к спариванию. Подобная ситуация, возможно, наблюдается и у насекомых других видов, например у жуков-долгоносиков *Rhabdoscelum obscurus*, которые не выделяют половых аттрактантов, если кормятся не на сахарной свекле (Chang, Curtis, 1972); в этом случае триггерное дей-

ствие предположительно оказывают неизвестные растительные соединения, специфичные для сахарной свеклы.

Пути биосинтеза половых феромонов изучены пока еще недостаточно, что связано с практическими трудностями введения меченых предшественников в железы насекомых. Однако полагают, что обычно половые феромоны синтезируются в теле насекомых. Большинство более простых феромонов (табл. 7.1) — производные жирных кислот. Они могут синтезироваться непосредственно путем конденсации соответствующего числа ацетатных единиц или непрямым путем, а из жирных кислот обычных липидов — в результате декарбоксилирования, укорочения цепей и т. п. Только в некоторых случаях, например как у бабочек-данаид и короедов, половые феромоны происходят из пищи, что уже обсуждалось в гл. 3. У этих насекомых выделенное из растительного материала вещество используется или непосредственно, или после соответствующей химической модификации. Одно время считали, что женские феромоны дубовой листовёртки — смесь тетрадецилацетатов (табл. 7.1) — также имеют пищевое происхождение (Hendry et al., 1976), но в более поздних работах (Miller et al., 1976; Hindenlang, Wichmann, 1977) было показано, что это не так.

Половые феромоны используются для борьбы с вредителями в США. При этом применяют два подхода. Первый состоит в установке ловушек для самцов путем размещения некоторого количества феромона самок в районе, где необходимо провести борьбу с данным видом. Это препятствует ориентации самцов на природный феромон, выделяемый самками, благодаря чему не происходит спаривания. Количество феромона, необходимого для ловушки, может быть совсем небольшим. Полевые испытания показали, что для нарушения ориентации самцов на выделения самок капустной совки достаточно 17 мг феромона, размещенного в 100 точках пространства объемом 27 м³. Второй подход заключается в распространении менее специфичного летучего вещества, которое маскирует эффект феромона, мешая восприятию сигнала.

Хотя теоретически с помощью ловушек насекомое-вредитель может быть полностью уничтожено, на практике множество факторов ограничивают эффективность половой приманки. Наиболее широко синтетические аттрактанты используют для выявления (путем вылавливания насекомых) зоны заражения и размера популяции данных насекомых. Эта информация может быть затем использована для определения необходимых мер борьбы, таких, как опрыскивание зоны соответствующим пестицидом.

По крайней мере в двух случаях полевые опыты подтвердили пригодность феромонов непосредственно для борьбы с вредите-

лями. Так, Гастон и др. (Gaston et al., 1977) успешно боролись с хлопковой молью (*Pectinophora gossypiella*), личинки которой пожирают хлопчатник, с помощью синтетического госсиплур. Это вещество нарушает нормальную связь между взрослыми бабочками через феромоны. Стоимость процедуры, которая состоит в контролируемом распространении из специальных контейнеров смеси феромонов в гексане, сопоставима со стоимостью применения соответствующих инсектицидов. Другое синтетическое соединение — мультилур — помещали в клейкие ловушки и использовали для борьбы с ильмовым короедом *Scolytus multistriatus* в восточных штатах США (Lanier, 1979). Массовый лов жуков в ловушки, однако, должен сопровождаться такой обработкой пораженных листьев, чтобы насекомые, которые избежали ловушек, не имели больше источника пищи. Разрушительное действие короедов на деревья вяза определяется главным образом тем, что они открывают дорогу для цератогистиса вязового (*Ceratocystis ulmae*). Токсины, образуемые этим грибом, и их действие на деревья рассматриваются более подробно в гл. 9.

2. Следовые феромоны

Следовые феромоны, как показывает само их название, общественные насекомые испускают как метки, которыми другие члены сообщества руководствуются, направляясь от гнезда к источнику пищи и обратно. Такие вещества используются муравьями, пчелами и термитами, у которых они образуются в соответствующих железах.

Химическая структура следовых феромонов может быть различной (рис. 7.3). Муравьи-листорезы *Atta texana* вырабатывают очень активное вещество — метиловый эфир 4-метилпиррол-2-карбоксилата (Tomlinson et al., 1971). Это вещество воспринимается муравьями в концентрации 0,8 пг/см, что эквивалентно $3,48 \cdot 10^8$ молекул/см. Зная эти цифры, можно рассчитать, что для образования детектируемого муравьями пахучего следа вокруг всего земного шара достаточно 0,33 мг этого соединения. Пока не до конца ясны биосинтетические пути происхождения этого соединения, но вполне возможно, что оно формируется под действием бактерий желудка на триптофан пищи.

То же пиррольное производное идентифицировано как следовой феромон у *Atta cephalotes* и, возможно, присутствует и у других муравьев трибы Attini. Из 12 видов муравьев этой трибы 11 перемещаются по следам этого феромона, в то время как муравьи других триб не реагируют на него (Robinson, 1974).

Биохимия муравьев-листорезов представляет также большой интерес с другой точки зрения (Martin, 1970). Помимо этого очень интересного следового феромона они синтезируют

три гормональных вещества, используемых для контроля роста колоний грибов. Муравьи-листорезы поставляют растительный материал грибам, которых они используют как источник пищи. Первое из упомянутых веществ — индолилуксусная кислота, ауксин высших растений, поставляется муравьями для усиления роста грибов. Второе вещество — мирмикацин $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{СНОНCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ — используется для предотвращения роста нежелательных (т. е. чужеродных) грибных спор. Третье вещество — фенилуксусная кислота $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ — применяется, что-

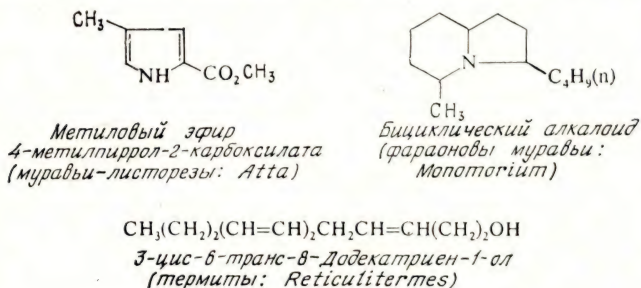


Рис. 7.3. Следовые феромоны насекомых.

бы не допустить роста бактерий. Все эти три вещества синтезируются в заднегрудных железах, постоянно выпрыскиваются муравьями на грибы и распределяются по всему гнезду. В этой замечательной симбиотической ассоциации между насекомыми и грибами муравьи используют химические гербициды для предотвращения роста других, нежелательных микроорганизмов в колонии грибов.

У другой группы муравьев идентифицированы следовые феромоны алкалоидной природы. Тропические фараоновы муравьи (*Monomorium pharaonis*) метят свои следы бициклическим алкалоидом (рис. 7.3) (Ritter et al., 1973). Это вещество также может образовываться при биосинтетической модификации алкалоида, полученного из растительной пищи.

Пчела медоносная (*Apis mellifera*), несомненно, получает свой следовой феромон — монотерпен гераниол — непосредственно из растений. Гераниол из цветочных ароматических веществ улавливается пчелой, концентрируется в ней, а затем выделяется при необходимости как указатель источника пищи. Пчелы рода *Trigona* используют другое соединение, вероятно растительного происхождения, — бензальдегид, который может образоваться из цианогенного гликозида прунасина. Этот альдегид с его миндальным запахом представляет почти идеальный феромон для мечения пищи, так как со временем он теряет свою силу, превращаясь в результате окисления в неактивную бен-

войную кислоту. Без подкрепления следы бензальдегида со временем разрушаются и теряют активность по мере того, как источник пищи используется насекомыми.

Термиты также применяют пахучие следовые вещества. У *Reticulitermes virginicus* феромон охарактеризован как 3-цис, 6-транс-8-додекатриен-1-ол. Этот спирт обнаружен, кроме того, в инфицированной грибами древесине, которой питаются термиты. Очевидно, они получают феромон из пищи и направляют его в стернальные железы, откуда секретируют, чтобы прокладывать пути. Неизвестно, является ли спирт продуктом обмена древесины или метаболитом гриба; нельзя также полностью исключить, что термиты сами синтезируют феромон. Однако тот факт, что это вещество было обнаружено в их рационе, вряд ли простое совпадение, на которое можно не обращать внимания.

3. Феромоны тревоги

Большинство феромонов тревоги насекомых образуется и выделяется затем из подчелюстных или анальных желез и из жалающего аппарата. Их образование часто связано с синтезом защитных веществ. Вступая в «битву», общественные насекомые выпрыскивают через мандибулы секрет нижнечелюстных желез на врага, который таким образом «получает ярлык» агрессора. Тревога передается другим членам общества путем диффузии паров феромонов в воздухе.

Жалающие аппараты пчел и ос содержат несколько желез, которые продуцируют феромоны тревоги. Сама ядовитая железа часто образует вещества тревоги, которые выделяются вместе с ядом. Осы рода *Vespa* впрыскивают яд, содержащий вещества тревоги, а медоносная пчела при ужалении оставляет метку в виде изоамилацетата, указывающую другим пчелам место, которое необходимо жалить. У некоторых насекомых одно и то же вещество выполняет функции сигнала тревоги и защитную, например муравьиная кислота, образуемая муравьями рода *Formica*.

Большинство феромонов тревоги, идентифицированных у насекомых, имеет относительно простую структуру (рис. 7.4). У некоторых муравьев они представлены простыми углеводородами, такими, как ундекан, тридекан и пентадекан. У других видов обнаружены альдегидные и кетонные производные этих углеводородов. Запахи тревоги у видов сем. Formicinae, Hymenoptera, Isoptera и Myrmicinae могут давать, вероятно, компоненты эфирных масел, в том числе цитронеллол, цитраль, α -пинен, терпинолен и лимонен. У тлей роль феромонов тревоги выполняют, очевидно, более сложные терпеноиды, такие, как нена-

сыщенный моноциклический сесквитерпен гермакрен А. Гермакрен А очень лабилен, он разрушается вскоре после удаления нападающего хищника. Это создает для тлей то преимущество, что они могут почти немедленно вернуться к месту кормления.

Феромоны тревоги являются наименее специфичными из летучих гормонов насекомых. Так, различные виды одного рода или даже разных родов могут употреблять один и тот же сиг-

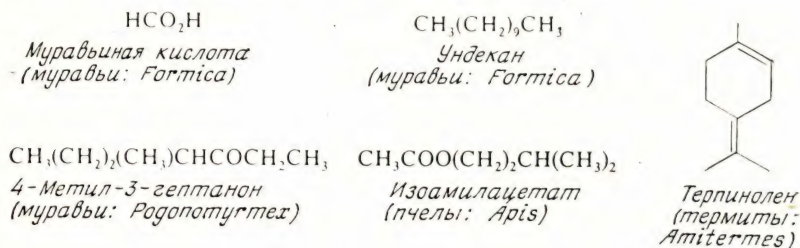


Рис. 7.4. Структура феромонов тревоги насекомых.

нал тревоги. Вместе с тем муравьи обладают высокой степенью обонятельной чувствительности и проявляют преимущественную восприимчивость к собственным феромонам, но не к близкородственным соединениям. Например, муравьи-жнецы (*Pogonomyrmex barbatus*) в 10 000 раз менее чувствительны к 2-метил-3-гептанону, изомеру природного феромона, чем к самому феромону 4-метил-3-гептанону.

Количество информации, передаваемой феромонами тревоги у муравьев, может быть очень значительным. Например, муравьи-портные (*Oecophylla longinoda*) при нападении хищника выпускают «букет» феромонов, состоящий из четырех кислородсодержащих углеводородов с различной летучестью. Другие муравьи, приближаясь к месту атаки, прежде всего приходят в боевую готовность под влиянием наиболее летучего компонента 1-гексаналя $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CHO}$, а затем привлекаются к месту битвы родственным ему спиртом 1-гексанолам. Наконец, когда они уже направляются, чтобы присоединиться к первому муравью, их нападение на хищника стимулируется маркером (biting marker) 2-бутил-2-октеналем. Четвертый компонент, 3-ундеканон, действует одновременно с третьим как сигнал ориентации на близком расстоянии. Таким образом, атака врага приводит к хорошо согласованной последовательности поведенческих реакций тревоги, что обеспечивает эффективную защиту колонии насекомых (Bradshaw, 1979).

Муравьи могут сами нападать на других животных, и при этом проявляются хорошо выраженные взаимоотношения хищ-

ник — жертва, как, например, при поедании термитов. При этом взаимодействии химические сигналы имеют огромное значение для мобилизации и тревоги. Феромоны мобилизации выделяются муравьями, чтобы координировать действия в атаке на колонию термитов, и те же самые сигналы могут восприниматься термитами как заблаговременное предупреждение об атаке. В этой ситуации некоторые виды муравьев, например *Decameronium uelense*, испускают химический сигнал мобилизации таким образом, что атакуемые термиты остаются совершенно нечувствительными к образовавшимся летучим веществам. Муравьи достигают этого с помощью незначительного изменения химической структуры феромона — переходом от алифатического альдегида к соответствующему спирту. Это явление называли «химической маскировкой» по аналогии с часто встречающейся маскирующей окраской (Backer, Evans, 1980).

Сходная химическая мимикрия наблюдается у жуков-стафилинид *Trichopsenius frosti*, которые, подобно муравьям, нападают на колонии термитов. Жуки синтезируют сложный набор углеводородов — компонентов кутикулы, которые во всех отношениях подобны компонентам кутикулы термитов-хозяев (Howard et al., 1980). Этих жуков-хищников, имеющих такой же покров, как и их жертвы, можно в соответствии с поговоркой назвать волками в овечьей шкуре.

III. Феромоны млекопитающих

Классический ответ на опасность дает скунс *Mephitis mephitis*, который в случае испуга, оказавшись на расстоянии вытянутой руки от врага, выпускает пахучий секрет из анальных желез. Образующийся в результате запах не только предупреждает об опасности других скунсов, находящихся поблизости, но служит также механизмом борьбы с врагом. Например, это средство очень эффективно отгоняет прочь людей. Активное начало выбрасываемого скунсом пахучего вещества включает три серусодержащих соединения: кротил, изопентилмеркаптан и метилкротилсульфид. Выбрасывание пахучего вещества при стрессовой ситуации — это лишь один из примеров, когда животные осуществляют химическую коммуникацию при участии органов обоняния. Серусодержащие соединения желез скунса одновременно играют роль феромонов и алломонов и во многом сходны с пахучими веществами насекомых, уже рассмотренными в предыдущем разделе. Однако в отличие от положения с насекомыми наши знания о химии феромонов млекопитающих все еще очень неполны, и во многих случаях мы можем только догадываться об их химической природе.

В условиях стресса сильный запах секрета из пахучих желез испускает не только скунс. Это явление характерно для многих млекопитающих, например для полосатой гиены (*hyaena hyaena*), домового мыши (Suncus murinus) и чернохвостого оленя (*Odocoileus hemionus*). При столкновении с опасностью у животных часто выделяются моча и фекалии. Иногда это происходит в результате автоматической реакции, а иногда как контролируемый ответ. Например, шиншиллы и морские свинки опрыскивают мочой места прикосновения человеческих рук. Практически все химические сигналы животных происходят из мочи, или фекалий, или выделений анальных желез. В ряде случаев летучие феромоны синтезируются в специальных железах, как это имеет место у скунса. Они могут образовываться также в придаточных половых железах или в железах кожи.

Число известных химических сигналов, используемых млекопитающими, велико, причем постоянно обнаруживаются все новые (см. обзор Eisenberg, Kleiman, 1972). Одно из преимуществ обонятельных сигналов по сравнению с сигналами, действующими на органы слуха и зрения, состоит в том, что запах сохраняется на некоторое время после удаления его источника. Это имеет значение как при сигнале предупреждения об опасности, так и при мечении запахом своих территорий. Устойчивость обонятельных сигналов важна также для полового возбуждения и для подготовки обоих партнеров к совокуплению.

Некоторые более сложные стороны сигнализации запахом у млекопитающих при передаче информации относительно пола, возраста, соответствия и настроения были изучены в опытах с чернохвостыми оленями. У этих животных установлено наличие шести специализированных областей, несущих железы. Секреты этих желез животное наносит на разные части собственного тела или в определенные точки в пределах выбранного участка. Секреты, нанесенные на тело, диффундируют в воздух и улавливаются другими оленями того же стада. Из всех веществ, выделяемых железами, охарактеризовано только вещество, выделяемое тарзальной железой, которое представляет собой γ -лактон (рис. 7.5) (Brownlee et al., 1969). Химические основы остальных разнообразных сигналов еще не выяснены.

Большинство млекопитающих в общественной и половой жизни использует сходный набор пахучих веществ. Так, баран способен уловить готовность к половому акту овец по изменению запаха их мочи. Это, очевидно, связано с увеличением количества эстрогенов, выделяющихся в период эструса. У вилорогой антилопы (*Antilocapra americana*) самцы секретируют ряд длинноцепочечных спиртов и органических кислот с короткой цепью (например, изовалериановую) из заушной железы и используют их для мечения растений в пределах своей территории

(Muller-Schwartz et al., 1974). Подобный же пахучий феромон для мечения территории, выделяемый самцами песчанки *Megionos unguiculatus*, идентифицирован как фенилуксусная кислота $C_6H_5CH_2CO_2H$ (Thiessen et al., 1974). Иногда это же соединение обнаруживают в экзокринном секрете мускусной черепахи *Sternotherus odoratus*, которая использует его сильный неприят-

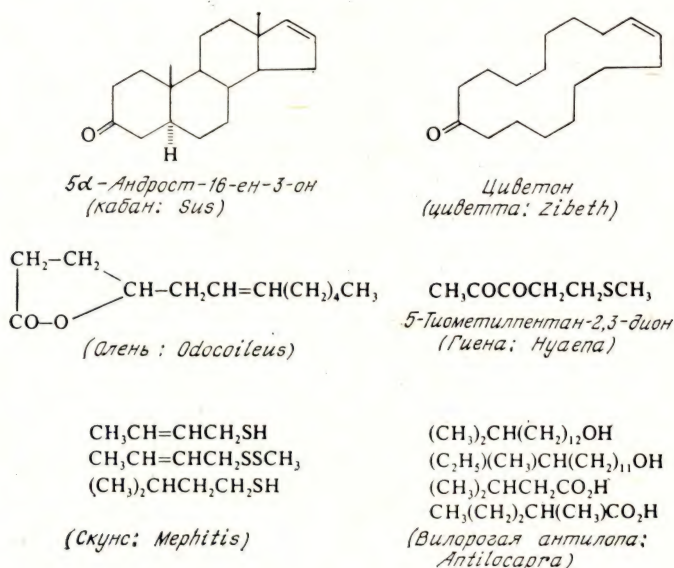


Рис. 7.5. Структура некоторых пахучих веществ млекопитающих.

ный запах для отпугивания нападающих на нее хищников (Eisner et al., 1977).

Полную идентификацию химического сигнала полового возбуждения удалось осуществить только в очень немногих случаях, в частности у кабана. Несколько лет назад было установлено, что запах соответствующего секрета определяется смесью 5α-андрост-16-ен-3α-ола и родственного ему 3-кетона (рис. 7.5). Эти два соединения, близкие по структуре мужским половым гормонам, андростерону и тестостерону, имеют сильный мускусный запах.

Вероятно, они подобны секретам африканской циветты — циветону и мускусного быка — мускону, также имеющим мускусный запах. Действительно, структурное сходство очевидно, если изобразить молекулу циветона в форме такой же структурной матрицы, как и пахучие соединения кабана (рис. 7.5).

Таблица 7.2. Женские половые феромоны приматов

Химическая структура	Органическая кислота	Содержание, %	
		макак-резус	человек
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	Уксусная	36	66
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	Пропионовая	12	19
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}_2\text{H}$	Изомасляная	3	2
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	Масляная	38	8
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	Изовалериановая	6	4
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$	Изокапроновая	5	1

Совершенно неожиданно входящий в состав пахучих выделений кабана кетон был найден недавно в следовых количествах (8 нг на 1 г сырого веса) в двух растениях: в пастернаке (в корнях) и в сельдерее (в стеблях) (Claus, Норреп, 1979). Его идентификация основана на данных радиоиммунохимического анализа с применением газовой хроматографии и масс-спектрометрии. Сельдереею в свое время приписывали роль овоща, усиливающего либидо, но пока связь между этим предполагаемым качеством и присутствием пахучего секрета кабана не ясна.

Об эффективности действия запаха кабана на половое возбуждение самок можно судить по опытам, в которых было показано, что даже после удаления кабана из загона одного его запаха было достаточно, чтобы вызвать эструс и готовность к оплодотворению у 81% самок. Мясо кабана иногда сохраняет этот легкий мускусный запах, причем женщины улавливают его скорее, чем мужчины. Возможно, что при половых сношениях у человека также участвуют феромоны в виде соответствующих мужских или женских стероидных гормонов, которые выделяются с секретами кожных и добавочных половых желез. По крайней мере известно, что мужчины и женщины отчетливо различаются по запаху.

Помимо стероидов или стероидоподобных веществ среди феромонов млекопитающих охарактеризованы только вещества, выделяемые самками приматов для возбуждения самцов. Они секретируются влагалищем и представляют собой смесь очень простых органических кислот с короткой цепью (табл. 7.2). Эти кислоты обнаружены как минорные компоненты секретов влагалища у макака-резуса, павиана анубис, мартышки-гусара, свиногохвостого макака, крабоядной обезьяны и белчьей обезьяны. Почти очевидно, что их синтез является общей особенностью половой жизни приматов. При получении этих обонятельных сигналов у самцов макака-резуса возникает половое возбуждение и активность. Эти же органические кислоты в различной

концентрации находят в выделениях влагалища у женщин. Количество кислот варьирует в зависимости от стадий менструального цикла, будучи самым высоким в период максимальной половой активности (Michael et al., 1974). Недостоверная легенда о том, что Наполеон, возвращаясь после одной из военных кампаний, просил в письме свою жену Жозефину не принимать ванну до его приезда, может быть, в таком случае имеет вполне научное обоснование. Разрушение феромонов при слишком усердном обмывании женских органов, очевидно, может лишить женщину обаятельной привлекательности для противоположного пола.

Последняя группа пахучих веществ, имеющих значение во взаимоотношениях млекопитающих, — различные амины. Например, триметиламин $N(CH_3)_3$, имеющий сильный рыбный запах, идентифицирован как компонент менструальной крови женщин и секрет анальных желез рыжей лисицы *Vulpex vulpex* (Armoore, Forester, 1976).

Любопытно, что это же соединение в концентрации 400 ч. на млн. (Cromwell, Richardson, 1956) найдено в растении с соответствующим названием — марь вонючая (*Chenopodium vulvaria*). Действительно, Линнеем (Linnaeus, 1756), давшему имя этому растению, было известно, что оно обладает таким запахом, а также то, что собаки сильно возбуждаются в присутствии этого растения. В выделениях анальных желез рыжей лисицы наряду с летучими жирными кислотами найдены также два диамина — путресцин и кадаверин (Abone, Perry, 1976). Возможно, все эти соединения образуются у лисицы из нелетучих предшественников благодаря действию микроорганизмов в железах. Их значение для лисицы как феромонов пока не совсем ясно, но не исключено, что они являются половыми аттрактантами или факторами «узнавания».

Защитные вещества

1. Распределение

Хорошо известно, что многие животные при нападении врагов используют средства химической защиты. Изучены различные механизмы защиты и многие вещества, которые в ней участвуют (табл. 7.3). В настоящее время наиболее полная информация получена для членистоногих, которые или синтезируют вещества защиты de novo, или используют соединения, почерпнутые из пищи. Некоторые токсины синтезируются в специальных железах, другие содержатся в крови или кишечнике. Одни секреты желез вводятся под давлением, другими враг опрыскивается, а некоторые просто выделяются на поверхности тела

Таблица 7.3. Вещества химической защиты у животных

Класс	Примеры	Типичные токсины
Рыбы	Кузовок	Алкалоиды
Земноводные	Лягушки, жабы	Сердечные токсины, пептиды, нейротоксины, алкалоиды
Пресмыкающиеся	саламандры	Ядовитые пептиды
Членистоногие	Змеи	
Двупарноногие	Многоножки	Алкалоиды, хиноны, цианогены
Губоногие	Сороконожки	
Паукообразные	Скорпионы	Уксусная кислота, пептиды
Насекомые	Тараканы	Алифатические альдегиды
	Термиты	Терпены, хиноны
	Жуки	Стероиды, хиноны
	Моли, бабочки	Сердечные гликозиды, алкалоиды
	Муравьи	Муравьиная кислота, терпены
	Светляки	Буфадииенолиды

животного. Большинство токсинов активно против широкого спектра врагов.

С точки зрения фитохимика наиболее интересным аспектом является то, что защитные секреты членистоногих, за небольшим исключением, представляют собой соединения того же типа, что и вторичные метаболиты растений. Некоторые из этих

Таблица 7.4. Некоторые защитные вещества, синтезируемые и животными, и растениями

Токсины	Животные	Растения
Алкалоид Анабазин	Алкалоид из яда муравьев <i>Aphaenogaster</i>	Один из нескольких алкалоидов листьев табака <i>Nicotiana</i>
Цианогенные гликозиды: Линамарин и лотауэстралин	Защитные цианиды моли <i>Zygaena</i> и бабочки <i>Heliconius</i>	Токсины лядвенца, клевера и других растений
Фенол: Гидрохинон	Защитные вещества плавунца <i>Dytiscus</i>	Токсины колючек <i>Xanthium canadense</i>
Терпеноид: β-Селинен	Вещество из личинки чешуекрылого <i>Battus polydamus</i>	Вещество из листьев сельдерея <i>Apium graveolens</i>
Амин: 5-Гидрокситриптамиин	Андроконин медведицы <i>Arctia caja</i>	Жалящие волоски крапивы <i>Urtica dioica</i>

соединений, такие, как *транс*-2-гексеналь, бензальдегид, салициловый альдегид, цитраль и цитронеллаль, широко распространены среди растений. Даже механизмы образования их у растений и животных могут быть одинаковыми. У растений HCN образуется путем гидролиза цианогенных гликозидов (с. 102). Не исключено, что защитный механизм личинок некоторых ли-

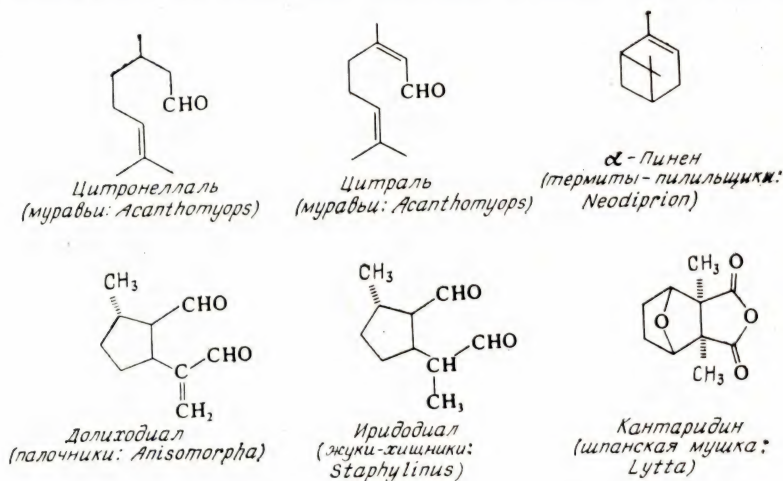


Рис. 7.6. Низшие терпеноиды — защитные вещества членистоногих.

стоедов, цианогенные секреты которых содержат бензальдегид и глюкозу, такой же, как у растений (Moore, 1967).

Примеры одинаковых защитных веществ у животных и растений приведены в табл. 7.4.

Проблема защиты членистоногих от хищников неоднократно рассматривалась в последнее время в ряде обзоров (Weathers-ton, Percy, 1970; Schildknecht, 1971; Eisner, 1972). Здесь мы приведем лишь отдельные примеры действия веществ четырех групп: терпеноидов, алкалоидов, фенолов и хинонов.

2. Терпеноиды

Низкомолекулярные терпеноиды представляют собой относительно малоспецифичные токсины, секретируемые для защиты многими насекомыми (рис. 7.6). Поскольку они летучи и сильно пахнут, их запаха может быть достаточно, чтобы отпугнуть нападающее животное. Пары могут оказывать раздражающее действие, а капли, попавшие на покровы хищника, могут вызывать жжение и зуд. Хороший пример использования простых терпеноидов для защиты дают личинки пилильщика *Neodiprion*

sertifer (Hymenoptera) (Eisner et al., 1974). При раздражении насекомое выбрасывает маслянистые выделения, химически идентичные терпеноидам смолы растения-хозяина *Pinus silvestris*. Это происходит следующим образом. Личинка при питании извлекает из смолы соответствующие вещества и запасает их в двух сократительных придатках пищевода. При приближении хищника жидкость разбрызгивается, что эффективно отпугивает большинство нападающих.

Анализ показал, что в смоле сосны и в защитном секрете насекомого содержится одинаковая смесь моно- и дитерпенов. Среди этих соединений найдены α - и β -пинен, пинифолиевая, пимаровая, палюстровая, дегидроабиетиновая, абиетиновая, неоабиетиновая и левопимаровая кислоты. В этой смеси α - и β -пинены являются, возможно, главными детеррентами, так как известно, что эти вещества плохо переносятся большинством членистоногих. Различные дитерпеновые кислоты, присутствующие в секрете насекомого, очевидно, действуют как фиксаторы этих двух более летучих компонентов. Для сосны смола представляет эффективное средство защиты; пилильщик как бы «прорвался» через химическую оборону растения-хозяина и одновременно приспособил эти защитные вещества для своих собственных целей.

Пилильщика, приспособившегося к непосредственному использованию токсинов растений таким образом, можно рассматривать как эволюционно преуспевшее насекомое, так как он пошел по очень экономичному пути, избавившись от синтеза токсинов *de novo*. Большинство других насекомых, пользующихся моно- и сесквитерпенами для защиты, скорее всего синтезируют собственные токсины из простых исходных материалов. Так, в опытах по питанию с радиоактивными предшественниками было показано, что палочники *Anisomorpha buprestoides* и муравьи *Acanthomyops claviger* образуют свои терпены из ацетата через мевалоновую кислоту, т. е. обычным биосинтетическим путем. Первые синтезируют в качестве защитного вещества долиходиал, а вторые — цитронеллаль и цитраль. Эти три соединения (рис. 7.6) — типичные терпены растений, и, хотя в настоящее время они синтезируются насекомыми, на более ранних этапах эволюции насекомые могли получать их из растительных источников.

Один из немногих терпеноидов, применяемый как защитное вещество и не найденный в царстве растений, — кантаридин. Опыты показывают, что он действительно синтезируется в организме животного с использованием ацетата в качестве предшественника. Кантаридин обнаружен в крови шпанской мушки (*Lytta vesicatoria*). Любопытно, что, хотя он найден в крови взрослых особей обоих полов, только взрослые самцы способны его синтезировать. Взрослые самки зависят от его образования

(для последующего использования) на личиночной стадии.

Кантаридин вызывает сильное раздражение и служит основой хорошо известного препарата «афродизиак шпанской мушки». Его влияние на половой акт человека определяется раздражающим действием на мочеполовые органы. Использование его крайне опасно, так как он очень ядовит (летальная доза 0,5 мг/кг).

Жуки выделяют кантаридин с гемолимфой из коленного сочленения. Очевидно, он действует как пищевой детеррент на большинство нападающих насекомых, главным образом благодаря неприятному вкусу. В жуках-нарывниках он присутствует в достаточно большом количестве (0,2—2,3% на вес тела), чтобы оказать токсическое действие на проглотившее его позвоночное животное. В крови жуков-стафилинид из рода *Paederus* найден терпеноид с более сложной, чем у кантаридина, структурой — педерин. Как и кантаридин, он оказывает нарывное действие, но, кроме того, и цитотоксическое, подавляя рост клеток в концентрации 1,5 нг/мл (Eisner, 1972).

Наконец, следует указать, что в защитных секретах некоторых членистоногих содержится смесь соединений различного биосинтетического происхождения. Жук-стафилин *Staphylinus olens* выделяет терпеноид иридодиал и 4-метилгексан-3-он, кетон, образующийся на стадии биосинтеза жирных кислот (Fish, Pattenden, 1975). Этот траурно окрашенный жук выделяет для химической защиты зловонную смесь двух указанных выше соединений из специальных желез, расположенных вблизи анального отверстия. В то же время его мандибулы всегда наготове, и он хватается любой движущийся предмет. Как и большинство насекомых, он совмещает средства химической и физической защиты.

Иридодиал жука-стафилина и долиходиал палочника принадлежат к группе циклопентаноидных монотерпенов, аналоги которых обнаружены среди веществ растительного происхождения. Одно из таких соединений — непеталактон — представляет собой компонент котовника *Nepeta cataria*. Это растение хорошо известно своей способностью возбуждать кошек и других кошачьих (Hill et al., 1976). Несомненно, функция непеталактона в растении не сводится к способности привлекать котов. Его структурное сходство с рассмотренными выше защитными веществами насекомых позволяет думать, что это соединение может отпугивать насекомых, нападающих на растение. Данное предположение было проверено Эйзнером (Eisner, 1964), которому удалось показать, что большинство испытанных насекомых (17 из 24) отпугиваются чистым раствором непеталактона. Однако для доказательства того, что в этом состоит его функция в живом растении, требуются дополнительные опыты.

Защитная роль высших терпеноидов во взаимоотношениях насекомые — растения уже была рассмотрена выше, в главах, посвященных другим вопросам. Примером могут служить фитоэкдизоны, линочные гормоны растительного происхождения, которые нарушают метаморфоз насекомых и поэтому потенциально опасны для них (с. 130). Еще более демонстративным примером могут служить сердечные гликозиды растительного происхождения, которые используются насекомыми, особенно ба-

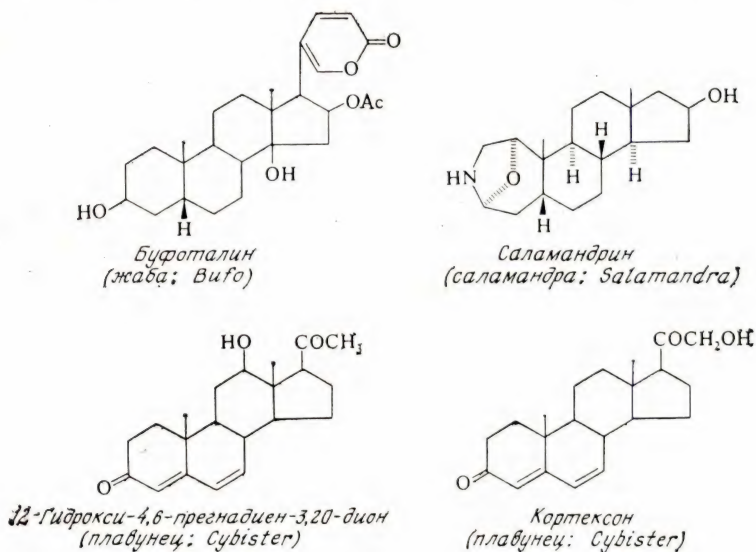


Рис. 7.7. Стероиды — защитные вещества животных.

бочкой-монархом для защиты от хищных птиц (с. 108). Следует подчеркнуть, что ряд других насекомых также использует эти токсины растительного происхождения для защиты. Прямокрылое *Poecilocus bufonius*, как и бабочка-монарх, кормится на ваточнике и накапливает карденолиды. В отличие от бабочки-монарха, которая использует токсин пассивно, это насекомое при нападении птиц выбрасывает ядовитую пену, содержащую карденолиды, из специальных дорсально расположенных желез.

Необходимо отметить, что целый ряд животных токсинов близки по природе растительным карденолидам. Известны буфогенины, стероидные токсины, которые действуют на сердечную мышцу позвоночных и используются лягушками и жабами как защитные вещества. Буфоталин (рис. 7.7), например, который представляет собой буфогенин обычной жабы (*Bufo vulgaris*), очень близок по структуре агликону карденолида ваточ-

ника (с. 110). Родственный ему по структуре саламандрин содержится в защитных секретах кожи саламандры. Однако в отличие от сердечных гликозидов и буфогенинов он действует не на сердце, а на нервы. Другой нейротоксин стероидной природы, голотурин, синтезирует морской огурец, чтобы отпугивать хищников, особенно рыб.

Несколько неожиданно защитные стероиды, родственные по природе буфогенинам лягушек и жаб, были обнаружены в крови некоторых светляков из рода *Photinus* (Eisner et al., 1978). Пять из них охарактеризованы как эфиры 12-оксо-2 β , 5 β , 11 α -тригидроксифуфалина. Эти стероиды защищают светляков от поедания дроздами, ящерицами и некоторыми млекопитающими.

Наконец, вернемся к членистоногим. Очень богатыми источниками стероидных соединений обладают жуки-плавунцы подсем. *Colymbetinae* и *Dytischinae* (Schildknecht, 1971). Эти жуки накапливают свои токсины в ядовитом молочке переднегрудных желез. Активность токсинов не проявляется, пока хищник не проглотит жука. Через несколько минут у него поднимается тошнота и хищник изрыгает свою жертву. Хищные рыбы, съевшие такого жука, впадают в наркотическое состояние, и у них вырабатывается рефлекс в дальнейшем избегать нападения на плавунцов.

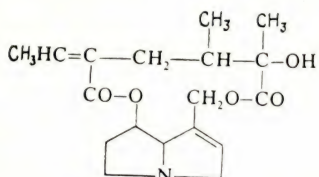
Токсины плавунцов состоят из производных прегнана; у пятнадцати видов плавунцов идентифицировано столько же различных по строению стероидов. Одна особь мексиканского плавунца *Cybister tripunctatus* содержит около 1 мг 12-гидрокси-4,6-прегнадиен-3,20-диона, одна особь *C. limbatus* — такое же количество кортексона (рис. 7.7). Еще у одного рода плавунцов, *Ilybius*, наряду с этими двумя соединениями секреторируются половые гормоны млекопитающих: тестостерон, дегидротестостерон, эстрадиол и эстрон. Пока не известно, могут ли они служить детеррентами, нарушающими гормональный баланс у нападающих млекопитающих.

3. Алкалоиды

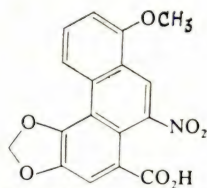
До недавнего времени алкалоиды рассматривали как вещества исключительно растительного происхождения, как одно из проявлений богатства и разнообразия вторичного метаболизма в царстве растений. Однако обнаружение алкалоидов у некоторых морских организмов (Scheuer, 1975), у ряда членистоногих (Tursch et al., 1976) и у многих ярко окрашенных неотропических лягушек (Daley et al., 1978) свидетельствует о том, что способность к синтезу алкалоидов не ограничивается только растениями. Однако, если рассматривать роль алкалоидов в защитных механизмах животных, можно видеть, что, вероятно, в

этом процессе у насекомых, особенно у *Lepidoptera*, участвуют алкалоиды растений, содержащиеся в пище.

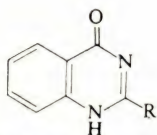
Наиболее известный пример — накопление пирролизидиновых алкалоидов (например, сенеционина) в организмах различных



Сенеционин
(бабочка-медведица: *Tyria*)



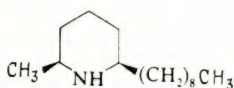
Аristolohовая кислота
(бабочка: *Pachlioptera*)



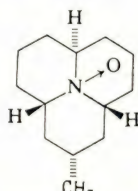
Гломерин, R = CH₃
Гомогломерин, R = C₂H₅
(многоножка: *Glomeris*)



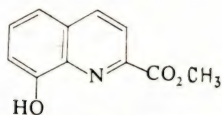
Полизонимин
(многоножка: *Polyzonium*)



2-Метил-6-нонилпиперидин
(муравьи: *Solenopsis*)



Кокцинеллин
(божья коровка: *Coccinella*)



8-Гидроксиинуолин-2-карбоксилат
(плавунец: *Ilybius*)

Рис. 7.8. Защитные алкалоиды членистоногих.

ных бабочек-медведиц, которые кормятся на *Senecio*. Это делает их очень токсичными для нападающих на них хищников. Аналогичная ситуация наблюдается у некоторых видов данаид (с. 115) и по крайней мере еще у четырех видов насекомых, ко-

которые кормятся на растениях, содержащих алкалоиды (Rothschild, 1973). Другой сходный пример представляют насекомые, которые питаются на *Aristolochia clamatris* или *A. rotundo*, и накапливают азотистое соединение — аристолоховую кислоту. Лучшие других изучена бабочка *Pachlioptera aristolochiae*, менее детально — еще шесть видов, живущих на *Aristolochiaceae*. Действительно, как следует из работ Ротшильд (Rothschild, 1973), накопление растительных алкалоидов или сердечных гликозидов — широко распространенный механизм защиты среди *Lepidoptera*, *Hemiptera*, *Coleoptera* и *Orthoptera*.

Что касается алкалоидов животного происхождения, т. е. синтезируемых de novo насекомыми, они обнаружены в большом разнообразии у многоножек, огненных муравьев, божьих коровок и плавунцов (Tursch et al., 1976). Структура некоторых из этих алкалоидов представлена на рис. 7.8. Европейская многоножка *Glomeris marginata* синтезирует хиназолиноны: гломерин и гомогломерин. Эффективность этих токсинов подтверждается тем, что поедание многоножек вызывает смерть у мышей и паралич у пауков. Хорошо доказано, что эти токсины синтезируются в самих многоножках, так как при скормливания радиоактивной антраниловой кислоты образовывались меченые алкалоиды. Алкалоиды используются для защиты также многоножками *Polyzonium rosalbum*. Синтезируемый ими полизонимин действует на насекомое-хищника как локальный раздражитель, заставляя, например, тараканов почесываться.

Могущество огненных муравьев Рихтера определяется их ядом, который обладает гемолитическими, инсектицидными и антибиотическими свойствами. Главное действующее начало этого яда охарактеризовано как смесь 2,6-диалкилпиперидинов, простейший из которых — производное 2-метил-6-нонила (рис. 7.8). Подобные соединения идентифицированы в яде всех семи видов муравьев рода *Solenopsis*, изученных в настоящее время. Несомненно структурное родство этих соединений с очень ядовитым растительным алкалоидом кониином (2-пропилпиперидином) болиголова *Conium maculatum*. Рассмотренные соединения уникальны в том смысле, что это первые примеры ядов животных, не являющихся пептидами.

Некоторые виды муравьев обладают признаками, которые ставят их в более выгодное положение по отношению к другим видам. Это положение можно проиллюстрировать на примере муравьев-воров, принадлежащих к тому же роду, что и огненные муравьи. Муравьи-воры секретируют несколько другие алкалоиды — с пяти-, а не шестичленным кольцом; у *Solenopsis fugas* они представлены транс-2-бутил-5-гептилпирролидином. Эти соединения используются для двух целей: они играют роль защитных веществ (как и у огненных муравьев) и в то же время

являются активными репеллентами для других видов муравьев. Это позволяет муравьям-ворам похищать и затем съедать личинки из соседних муравейников, принадлежащих муравьям других видов, так как секрет ядовитых желез подавляет защитную функцию этих муравьев по отношению к своему потомству (Blum et al., 1980). 2,5-Диалкилпирролидины встречаются не только у видов *Solenopsis*; есть сообщения о ядовитых секретах у фараоновых муравьев (*Monomorium pharaonis*), которые также воруют потомство из других муравейников.

Потрясенные божьи коровки (Coccinellidae) выпускают из коленного сочленения капельки гемолимфы (как и жуки, образующие кантаридин, с. 225), которая надежно защищает их от хищников. Еще в XVIII в. было известно, что эти капельки имеют горький вкус, однако только в 1971 г. было достоверно установлено присутствие в них алкалоидов (Tursch et al., 1976). Главное соединение идентифицировано как алкалоидный N-оксид — кокцинеллин; кроме того, в секрете найдены родственные ему соединения.

Кокцинеллин (рис. 7.8) относится к новому типу алкалоидов, в растениях соединения этого типа не найдены. Показано, что он синтезируется эндогенно. Если дать божьей коровке меченые $1\text{-}^{14}\text{C}$ -ацетат и $2\text{-}^{14}\text{C}$ -ацетат, образуется меченый кокцинеллин. Как следует из лабораторных опытов, этот алкалоид представляет эффективное средство защиты от нападения муравьев и перепелов. Большинство божьих коровок ярко окрашены, и отпугивающая (предупреждающая) окраска этих насекомых коррелирует с наличием алкалоида.

Химическая защита большинства жуков-плавунцов базируется на обмене стероидов (с. 227), однако один вид, *Polybius fenestratus*, отличается от остальных: в качестве защитного вещества эти жуки синтезируют алкалоид метил-8-гидроксихинолин-2-карбоксилат (Schildknecht, 1971). Его функция как токсина пока не доказана, но, вероятно, он участвует в защите. Это соединение не токсично по отношению к земноводным и рыбам, но вызывает клонические судороги у мышей, т. е. оно защищает от наземных животных. В то же время оно обладает антисептическими свойствами и может защищать жуков-плавунцов от проникновения микроорганизмов (этот вопрос будет рассматриваться более подробно в следующем разделе).

4. Фенолы и хиноны

Наиболее замечательным способом фенолы используются для защиты жуками-бомбардирами *Brachynus*; в Европе этих насекомых обычно находят на известняках. При появлении врага жук выбрасывает на него горячее облако токсина. Это уникаль-

ная система защиты, так как температура секрета достигает 100°C . При выбрасывании токсина происходит реакция, в которой участвуют гидрохинон, H_2O_2 и фермент каталаза (рис. 7.9). В ходе этой экзотермической реакции гидрохинон окисляется до бензохинона — главного защитного вещества. Реакция происходит со взрывом и сопровождается звуком, подобным выстрелу пистолета. Пары бензохинона вызывают сильное раздражение, прежде всего повреждая ткани глаза; таким образом, это — простое, но эффективное оружие.

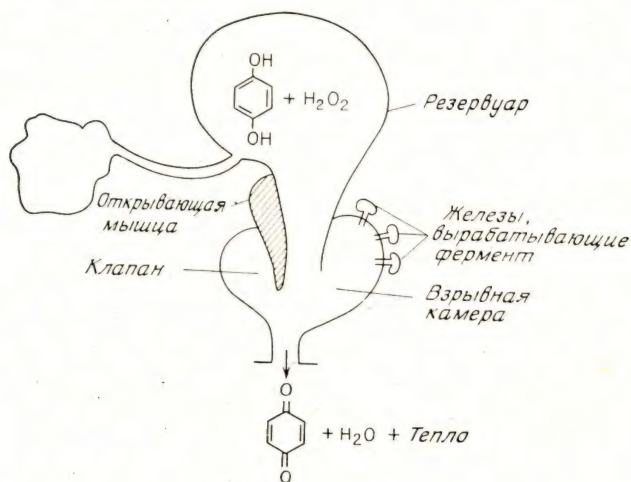


Рис. 7.9. Строение железы, в которой образуются защитные вещества жука-бомбардира.

Использование «горячих» хинонов известно не только для жуков-бомбардиров, но и для некоторых жужелиц, не родственных *Brachynus*, которые также имеют железы для осуществления взрывной реакции. Хиноны, образующиеся в ходе более спокойных реакций, также широко распространены среди защитных выделений членистоногих. Благодаря стойкому и неприятному запаху они оказывают репеллентное действие на нападающих врагов. Хиноны неизменно находят у жуков-чернотелок (Tenebrionidae). В недавнем обследовании Чинкел (Tschinkel, 1975) обнаружил в 147 видах, принадлежащих к 55 родам, 2-метил- и 2-этилбензохиноны, но только немногие виды содержат собственно хинон — главное оружие жука-бомбардира.

Хиноны встречаются также у паукообразных, многоножек, уховерток и термитов. Помимо хинона были обнаружены его простые производные, в том числе 2,3-диметил- и 2, 3, 5-триметилбензохиноны. У термитов хиноны находят только в касте

солдат, задача которых защищать колонию. Они содержатся в специальных железах, расположенных на голове. Хотя у нескольких родов высших термитов и обнаружены простые хиноны, для этих насекомых более характерно присутствие в качестве защитных веществ терпеноидов (Prestwich, 1979).

Высшие хиноны также могут быть токсичными в отношении насекомых. Давно известно, что червецы *Dactylopius* spp. или

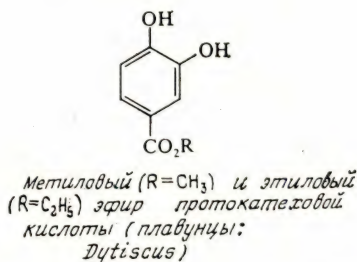
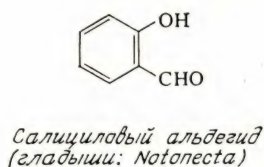
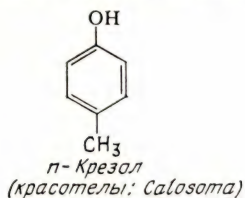


Рис. 7.10. Простые фенолы — защитные вещества членистоногих.

кошениль, которые кормятся на кактусе, образуют большое количество красного красящего вещества — кармина, главным компонентом которого является антрахинон-С-глюкозид — карминовая кислота. Хотя кармин широко используется для окраски продуктов и известен ученым как компонент цитологической краски ацетокармина, до последнего времени не задавались вопросом о причинах его образования в насекомых. Сейчас на основании опытов Эйзнера (Eisner et al., 1980) стало очевидно, что он представляет собой активный пищевой детеррент, защищающий червецов от поедания их муравьями. Токсичность кармина при использовании кошенили в пищу может быть преодолена некоторыми приспособившимися к ней насекомыми, например насекомоядными гусеницами огневки *Lactilia coccidivora*, причем они способны накапливать токсин и затем вторично использовать его при нападении муравьев, отрывивая красную краску на нападающих.

Фенолы, из которых хиноны образуются в результате ферментативного окисления, — относительно токсичные соединения

и, несомненно, могут в какой-то степени защищать членистоногих от хищников. Действительно, простые фенолы, такие, как *m*- и *p*-крезолы и салициловый альдегид, были обнаружены в защитных секретах (рис. 7.10). Известно, что фенол и гваякол (2-метоксифенол) синтезируются многоножками и клопами из тирозина (Duffey, Bloom, 1977). Однако другие защитные фенолы насекомых могут быть пищевого происхождения, так как производные фенолов широко распространены в растениях. Показательно, что 2,5-дихлорфенол, вещество, несомненно образованное из поглощенных гербицидов, было найдено в защитном сегменте у прямокрылого (Eisner et al., 1971).

Фенолы обладают высокой токсичностью по отношению к микроорганизмам, и один из самых специализированных способов применения фенолов как средства защиты связан с их образованием в пигидиальных железах жуков-плавунцов сем. *Ditiscinae* и *Colymbetinae*, защитный механизм которых уже рассматривался ранее (с. 232). Для существования этих жуков очень существенна гигиена тела, так как они живут в воде, но время от времени должны выставлять брюшко над водой, чтобы пополнить запасы воздуха (Schildknecht, 1971). Это возможно только при условии, что их хитиновое покрытие не увлажнено. Если к жуку прикрепляются водоросли, грибы или бактерии, вода уже не скатывается и изменение поверхностного натяжения мешает жуку поддерживать себя в таком положении с помощью гребных ног. При этом воздушные мешки под крыльями, необходимые для дыхания, заполняются водой и несчастный жук задыхается.

Совершенно очевидно, что жуку необходимы средства для поддержания чистоты тела, и эти жуки, к счастью, отлично вооружены для процедуры очистки. Используя задние ноги как щетки, они распределяют по заднему концу тела капельки секрета пигидиальных желез, расположенных на конце брюшка. Присутствующие в секрете фенольные соединения (рис. 7.10) убивают вредные микроорганизмы. Убитые микроорганизмы заключаются в гликопротеиновую сеть, которая образуется благодаря полимеризации при контакте с воздухом присутствующего в секрете цистеина. При погружении жука в воду затвердевший секрет осыпается. В результате жук избавляется от всех лишних обломков и может снова свободно дышать.

ЛИТЕРАТУРА

Книги и обзоры

- Albone E. (1977). Ecology of mammals — a new focus for chemical research, *Chem. in Brain*, 13, 92—99.
Baker R., Evans D. A. (1980). Chemical mediation of insect behaviour, *Chem. Brit.*, 16, 412—415.

- Beroza M. (ed.) (1970). *Chemicals Controlling Insect Behaviour*, 170 pp., Academic Press, New York.
- Eisenberg J. F., Kleiman D. G. (1972). Olfactory communication in mammals, *Ann. Rev. Ecol. System*, **3**, 1—32.
- Eisner T. (1972). Chemical defense against predation in arthropods. In: Sondheimer E. and Simeone K. (eds.), *Chemical Ecology*, pp. 157—218, Academic Press, New York.
- Jacobson M. (1972). *Insect Sex Pheromones*, 382 pp., Academic Press, New York/Имеется перевод: Джекобсон М. Половые феромоны насекомых. — М.: Мир, 1976./
- Jacobson M., Green N., Warthen D., Harding C., Toba H. H. (1970). Sex pheromones of the Lepidoptera. Structure-activity relationships. In: Beroza M. (ed.), *Chemicals Controlling Insect Behaviour*, pp. 3—20, Academic Press, New York.
- Martin M. M. (1970). Biochemical basis of the fungus-attine ant symbiosis, *Science*, **169**, 16—19.
- Ritter F. J. (ed.) (1979). *Chemical Ecology: Odour Communication in Animals*, Elsevier, Amsterdam.
- Rockstein M. (ed.) (1978). *Biochemistry of Insects* 649 pp., Academic Press, New York.
- Rothschild M. (1973). Secondary plant substances and warning coloration in insects. In: van Emden H. F. (ed.), *Insect-Plant Relationships*, pp. 59—83, Oxford Univ. Press.
- Scheuer P. J. (1975). Recent developments in the chemistry of marine toxins, *Lloydia*, **38**, 1—7.
- Schildknecht H. (1971). Evolutionary peaks in the defensive chemistry of insects, *Endeavour*, **30**, 136—141.
- Stoddart D. M. (1977). *Mammalian odours and pheromones*, 64 pp., Edward Arnold, London.
- Tursch B., Braekman J. C., Daloze D. (1976). Arthropod alkaloids, *Experientia*, **32**, 401—407.
- Weatherston J., Percy J. E. (1970). Arthropod defensive secretions. In: Beroza M. (ed.), *Chemicals Controlling Insect Behaviour*, pp. 95—144.
- Wilson E. O. (1972). Chemical communication within animal species. In: Sondheimer E. and Simeone J. B. (eds.), *Chemical Ecology*, pp. 133—156, Academic Press, New York.

Цитируемая литература

- Albone E. S., Perry G. C. (1976). *J. Chem. Ecol.*, **2**, 101—111.
- Amoore J. E., Forrester L. J. (1976). *J. Chem. Ecol.*, **2**, 49—56.
- Amouriq L. (1965). *Compt. Rend.*, **260**, 2334—2335.
- Blum M. S., Jones T. H., Holldobler B., Fales H. M., Jaouni T. (1980). *Naturwissenschaften*, **67**, 144—145.
- Bowers W. S., Bodenstein W. G. (1971). *Nature (Lond.)*, **232**, 259—261.
- Bradshaw J. W. S., Baker R., Howse P. E. (1979). *Physiol. Entomol.*, **4**, 15—46.
- Brownlee R. G., Silverstein R. M., Muller-Schwarze D., Singer A. G. (1969). *Nature (Lond.)*, **221**, 284—285.
- Vhang V. C. S., Curtis G. A. (1972). *Environ. Entomol.*, **1**, 476.
- Claus R., Hoppen H. O. (1979). *Experientia*, **35**, 1674—1675.
- Crisp D. J., Meadows P. S. (1962). *Proc. Roy. Soc.*, **156B**, 500—520.
- Cromwell B. T., Richardson M. (1956). *Phytochemistry*, **5**, 735—746.
- Daley J. W., Brown G. B., Dwumah M. M., Myers C. W. (1978). *Toxicon*, **16**, 163—169.
- Duffey S. S., Blum M. S. (1977). *Insect Biochem.*, **7**, 57—66.
- Eisner T. (1964). *Science*, **146**, 1318—1320.

- Eisner T., Hendry L. B., Peakall D. B., Meinwald J. (1971). *Science*, **172**, 277—279.
- Eisner T., Johnessee J. S., Carvell J., Hendry L. B., Meinwald J. (1974). *Science*, **184**, 996—999.
- Eisner T., Conner W. E., Hicks K., Dodge K. R., Rosenberg H. I., Jones T. H., Cohen M., Meinwald J. (1977). *Science*, **196**, 1347—1349.
- Eisner T., Wiemer D. F., Haynes L. W., Meinwald J. (1978). *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **75**, 905—908.
- Eisner T., Nowicki S., Goetz M., Meinwald J. (1980). *Science*, **208**, 1039—1041.
- Fish L. J., Pattenden G. (1975). *J. Insect Physiol.*, **21**, 741—744.
- Gaston L. K., Kaae R. S., Shorey H. H., Sellers D. (1977). *Science*, **196**, 904—905.
- Hendry L. B., Wichmann J. K., Kindenlang D. M., Mumma R. O. (1976). *Science*, **192**, 143—145.
- Hill J. O., Parlik E. J., Smith G. L., Burghardt G. M., Coulson P. B. (1976). *J. Chem. Ecol.*, **2**, 239—253.
- Hindenlang D. M., Wichmann J. K. (1977). *Science*, **195**, 86—89.
- Howard R. W., McDaniel C. A., Blomquist G. J. (1980). *Science*, **210**, 431—432.
- Lanier G. N. (1979). *Bull. Entom. Soc. Am.*, **25**, 109—111.
- Linnaeus C. (1756). *Amoenitates Academicae*, **3**, p. 200.
- Michael R. P., Bonsall R. W., Warner P. (1974). *Science*, **186**, 1217.
- Miller J. R., Baker T. C., Cardé R. T., Roelufs W. L. (1976). *Science*, **192**, 140—143.
- Moore B. P. (1967). *J. Australian Entomol. Soc.*, **6**, 36—38.
- Muller-Schwarze D. and C., Singer A. G., Silverstein R. M. (1974). *Science*, **183**, 860—862.
- Prestwich G. D. (1979). *J. Chem. Ecol.*, **5**, 459—480.
- Riddiford L. M., Williams C. M. (1967). *Science*, **155**, 589; 156, 541.
- Ritter F. J., Rotgans I. E. M., Talman E., Verwiel P. E. J., Stein F. (1973). *Experientia*, **29**, 530—531.
- Robinson S. W., Moser J. C., Blum M. S., Amante E. (1974). *Insectes Soc.*, **21**, 87—94.
- Smith R. G., Daterman G. E., Daves G. D. (1975). *Science*, **188**, 63—64.
- Starr R. C. (1968). *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.*, **59**, 1082—1088.
- Thiessen D. D., Regnier F. E., Rice M., Goodwin M., Isaaks N., Lawson N. (1974). *Science*, **184**, 83—85.
- Tomlinson J. H., Silverstein R. M., Moser J. C., Brownlee R. G., Ruth J. M. (1971). *Nature (Lond.)*, **234**, 348—349.
- Tschinkel W. R. (1975). *J. Insect Physiol.*, **21**, 753—783.

Глава 8

Биохимические взаимодействия между высшими растениями

I. Введение

В ходе борьбы за существование высшие растения конкурируют между собой в экосистемах за влагу, свет и питательные вещества почвы. При этом они выработали различные средства защиты друг от друга. Защиту с помощью химических веществ называют аллелопатией. Таким образом, аллелопатия представляет собой химическую конкуренцию между растениями и может рассматриваться как еще одна сторона химической экологии, а именно влияние одного растения на другое в природных условиях. Молиш (Molisch, 1937) был первым, кто расширил понятие аллелопатии и определил ее как «биохимические взаимодействия между растениями всех типов», включая как вредные, так и благоприятные взаимодействия. Райс (Rice, 1974) в своей монографии по этому вопросу определяет аллелопатию как «вредное влияние одного растения на другое посредством синтеза химических соединений, выделяемых в окружающую среду». Подобно Молишу, Райс рассматривает ее как всеобъемлющее понятие, охватывающее все типы биохимических взаимодействий, в том числе взаимодействия между высшими растениями и микроорганизмами. Напротив, Муллер (Muller, 1970), один из главных пионеров в разработке этой тематики, предпочитает ограничить термин «аллелопатия» взаимодействиями типа высшее растение — высшее растение, и мы тоже будем придерживаться его точки зрения (биохимические взаимодействия между высшими и низшими растениями обсуждаются в гл. 9). Несмотря на удобство такого деления, необходимо учитывать, что эффективность химических веществ, образуемых одним высшим растением для того, чтобы влиять на другое, может зависеть от скорости, с которой почвенные микроорганизмы способны инактивировать подобные вещества и подвергать их дальнейшему метаболизму.

Химические вещества, участвующие во взаимодействиях высших растений и называемые аллелопатическими веществами, или токсинами, представляют собой типичные вторичные вещества и являются, по-видимому, в основном низкомолекулярными продуктами относительно простого строения. Большинство из них, которые были окончательно идентифицированы, являются

летучими терпенами или фенольными соединениями. Виттакер (Whittaker, 1972) одновременно с рядом других исследователей предположил, что по своей химической природе аллелопатические вещества могут иметь второстепенное функциональное значение, поскольку первоначально они возникли в растениях в ответ на уничтожение растительными животными. Согласно этой теории, эволюция пищевого отпугивания привела к случайному образованию веществ, которые выделялись растениями из листьев, стеблей или корней и поступали в окружающую среду. Подобные вещества случайно вовлекались во взаимоотношения одного растения с другим, и, поскольку в результате уменьшалась конкуренция, растения продолжали их синтезировать.

Чаще всего химические защитные механизмы используются, когда растение одного типа, например кустарник или дерево, конкурирует с индивидуумом другого, например злаком или травянистым растением. При исследовании подобных взаимоотношений мы сталкиваемся с лучшими примерами аллелопатии. Конкуренция между растениями одного типа, например между травянистыми растениями, также может включать аллелопатические эффекты (Newman, Rovira, 1975). Эти эффекты наблюдаются и между отдельными особями одного и того же вида, в частности когда недостаток влаги и почвенных питательных веществ задерживает рост растений; в таких случаях иногда используют термин «аутоотоксичность». Конкуренция за стандартные биологические переменные наиболее остро выражена в экстремальных условиях; некоторые из первых описанных случаев аллелопатии, например, относятся к растениям пустыни. Однако, аллелопатию наблюдали и у растений других местообитаний: от открытых пастбищ до влажных дождевых лесов, т. е. это явление может иметь место почти в любом климате.

Исторически сложилось так, что ситуации, в которых происходят химические взаимодействия между высшими растениями разных видов, одним из первых описал таксономист де Кандоль (de Candolle, 1832). Он, например, заметил, что чертополох, растущий на полях, оказывает вредное влияние на овес и сходным образом *Euphorbia* угнетает рост льна. Де Кандоль также описал эксперименты, в которых бобовые растения, погруженные в воду, содержащую выделения корней других индивидуумов того же вида, увядали и погибали. К 1925 г. в ботанической литературе накопилось много других разнообразных наблюдений подобного рода. В это же время Масси впервые четко продемонстрировал наличие аллелопатии между деревьями и травами, поставив серию экспериментов, показывающих, что черный орех (*Juglans nigra*) продуцирует химические вещества, которые губят растущие поблизости растения томата и люцерны.

Изучение аллелопатии продвинулось в период войны 1939—1945 гг. в результате случайных открытий аллелопатических взаимодействий у растений калифорнийской пустыни, особенно у кустарников *Encelia farinosa* и *Parthenium argentatum*. Эти работы были выполнены физиологами растений, принимавшими участие в военных проектах. Однако концепция растительной аллелопатии не была достаточно обоснованной вплоть до пионерских работ Муллера и сотр. (Muller, Chou, 1972) на калифорнийском чаппарале и Райса (Rice, 1974), изучавшего химические факторы в полевой сукцессии. Большая часть наших знаний об аллелопатии в настоящее время основана на серии работ, опубликованных в 20-летний период Муллером и его сотрудниками в Санта-Барбара в Калифорнии.

Даже сегодня не все экологи растений принимают концепцию аллелопатии, далеко не все считают ее существенным фактором в конкуренции растительных сообществ. Крайний взгляд против идеи химической конкуренции между растениями выразил Харпер (Harper, 1975) в обзоре учебника Райса (Rice, 1974). Совершенно очевидно, что получить решающие доказательства аллелопатии для любой экологической ситуации очень трудно. Даже после тщательных экспериментов, проведенных Муллером и сотр., все еще остается много неясностей, требующих дальнейшего изучения. Вместе с тем следует признать, что уже сейчас мы располагаем обстоятельными данными (большая часть которых собрана в книге Райса), подтверждающими реальность химических взаимодействий между высшими растениями. В самом деле, учитывая большую способность покрытосеменных синтезировать широкий круг высокотоксичных соединений, было бы весьма удивительно, если бы подобных взаимодействий не существовало. Во многом критика аллелопатии в прошлом была обусловлена непониманием химического многообразия высших растений, множественности образуемых химических структур и их значительной физиологической активности.

Муллер сам всегда был очень осторожен в том, чтобы чрезмерно не переоценить явление аллелопатии у растений. По его словам (Muller, Chou, 1972), «аллелопатия является одним из фундаментальных экологических процессов, чья химическая обусловленность представляется лишь важным фактором в окружающем комплексе». «Химическая переменная — говорит он — не превосходит по своему значению влияния света, температуры, влажности и минерального питания... и в той же степени, как эти факторы, определяет окружение растения. Однако она также обладает потенциалом лимитирующего фактора и поэтому способна осуществлять контроль».

В настоящей краткой сводке по аллелопатии акцент будет сделан на примерах, в которых аллелопатические вещества бы-

ли химически охарактеризованы. Нам не удастся здесь остановиться на многих из последних сообщений экологов об аллелопатическом действии, оказываемом пока еще не идентифицированными токсинами (Grover, 1975; Turner, Quarterman, 1974; Putnam, Duke, 1974). Основные ссылки на работы по аллелопатии можно найти у Райса (Rice, 1974), Муллера и Чоу (Muller, Chou, 1972), Вента (Went, 1972), Виттакера (Whittaker, 1972), Виттакера и Фини (Whittaker, Feeny, 1971) и Харпера (Harper, 1975).

II. Орех

Концепция аллелопатии неосознанно принималась в течение многих лет садоводами и фермерами, которые подметили, что, в то время как одни растения, растущие поблизости друг от друга, буйно развиваются, другие чахнут и погибают. Таким деревом, о котором с давних пор (на самом деле со времен Плиния — 23—79 гг. н. э.) известно, что оно оказывает токсическое действие на растущие рядом другие виды, является черный орех (*Juglans regia*). Антагонистические эффекты ореха были описаны для столь различных растений, как сосна, картофель и злаки. Имеются сообщения о том, что если яблони посадить слишком близко к ореху, то они непременно погибнут (Schneiderhan, 1927). Большая часть наблюдений относится к североамериканскому черному ореху *J. nigra*, выращиваемому как строевой лес, но подобный эффект был отмечен и для европейского *Juglans regia*, культивируемого ради его орехов, и для других видов этого рода.

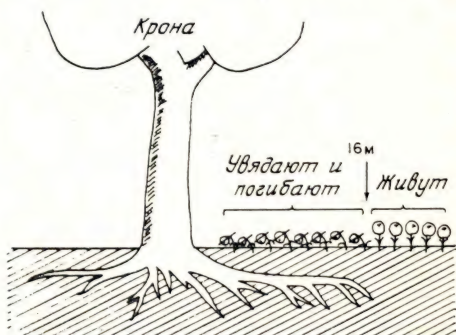


Рис. 8.1. Эффект выращивания растений томата вблизи ореха.

Первое доказательство вредоносного влияния токсина ореха на травянистые растения было получено Масси (Massey, 1925), который высаживал растения томата и люцерны в районе до 27 м от ствола ореха и обнаружил, что многие растения при этом погибают (рис. 8.1). Расстояние, на котором растения томата не подвергались аллелопатии, совпадало с протяженностью корней дерева, и Масси заключил в то время, что растения погибают под действием токсина корней.

В более поздней работе Боуд (Bode, 1958) показал, что представление о корневой эксудации, возможно, неверно и что подавление роста на самом деле связано с выделением связанной формы токсина из листьев и ветвей ореха. Последний подвергается гидролизу и окислению в почве с освобождением истинного токсина, который затем и губит любые однолетние виды, растущие поблизости. Следовательно, зона токсичности определяется площадью кроны дерева и способностью выделений из листьев, стеблей и ветвей насыщать окружающую почву. Наши собственные предварительные эксперименты в Редингском университете свидетельствуют о том, что в действительности токсическое действие, по-видимому, обусловлено выделениями как из корней, так и из кроны.

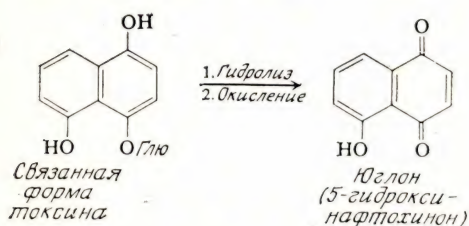


Рис. 8.2. Переход юглона из связанной в свободную форму.

Связанный токсин был идентифицирован как 4-глюкозид 1,4,5-тригидрокси-нафталина, который при гидролизе и окислении превращается в нафтохинон — юглон (рис. 8.2). Юглон представляет собой водорастворимый желтый пигмент и коричневое окрашивание рук при чистке орехов в значительной степени обусловлено освобождением этого соединения. Его распространение строго ограничено зелеными частями растения; он исчезает в мертвой ткани и в зрелых орехах. Его высокая токсичность широко признана. Многие растения (например, томат, люцерна) погибали, когда юглон вводили в них через черешки. Он является также важным ингибитором прорастания семян, и его можно легко определить с помощью соответствующего биологического теста. Так, юглон в концентрации 0,002% полностью подавляет прорастание семян салата, обработанных этим раствором.

Рассказ об аллелопатии у ореха представляет особый интерес в связи с тем, что токсин содержится в нем в безопасной нетоксичной форме и лишь после его выделения из листьев и стеблей и попадания в почву, где токсин переходит в активное состояние, он может оказывать свое действие. Очевидно, для того чтобы быть полезным экологическим агентом, юглон должен находиться в почве вокруг дерева в течение соответствующего периода времени и его концентрация должна регулярно восполняться свежими запасами, вносимыми в почву с помощью дождей. В настоящее время мало что известно о скорости обмена юглona и о том, как быстро почвенные микроорганизмы

способны обезвредить его. Взаимодействие юглона с другими компонентами окружающей среды еще предстоит изучить.

В заключение подчеркнем следующее: в этом случае аллелопатии, как и в большинстве других, токсин эффективен против многих, но не всех конкурирующих видов. Так, хотя многие широколиственные травы и вересковые кустарники погибают от токсинов ореха, *Rubus* и кентуккский мятлик (*Poa pratensis*) способны переносить его и достаточно толерантно расти под орехом.

III. Пустынные растения

Можно ожидать, что у растений пустыни значительная конкуренция за ограниченные запасы воды в почве должна приводить к развитию многочисленных конкурентных эффектов, включая аллелопатию, что проявляется на примерах тех растений, которые способны выжить в этих жестких условиях. В самом деле, доказательством существования аллелопатии служит тот факт, что вокруг некоторых кустарников видны обнаженные участки почвы, так как ни под покровом этих кустарников, ни поблизости однолетники не растут. Одним из таких кустарников, исследованных Вентом (Went, 1942), является *Encelia farinosa*, который растет в пустыне Могаба в центральной Калифорнии. Подавляя рост однолетних растений, он обеспечивает себе всю доступную влагу приблизительно в метре от точки своего роста.

Вент (Went, 1942) предположил, что этот эффект обусловлен корневым эксудатом, обладающим токсическим действием на рост однолетних растений, таких, как *Malacothrix*, но Грею и Боннеру (Gray, Bonner, 1948) позднее удалось выделить токсин из листьев. Этот токсин не обладал аутоингибирующим действием, но явно подавлял рост многих других растений. Он был идентифицирован как 3-ацетил-6-метоксибензальдегид (рис. 8.3) — простое бензольное производное с двумя карбонильными функциональными группами. Этот токсин образуется в листьях, а затем, когда листья опадают на землю и разлагаются, он высвобождается и сохраняется в почве в неизменном виде, по крайней мере до тех пор, пока не вымывается сильным дождем. Ацетофеноны, подобные токсину *Encelia*, были идентифицированы у ряда других сложных полукустарников (Негпауег, 1977); не исключено, что всем им присущ сходный изолирующий механизм.

Роль токсинов в сообществах пустынных кустарников была подробно исследована в работах Муллеров (Muller, Muller, 1953, 1956), которые показали, что два кустарника — *Franseria dumosa* (Compositae) и *Thamnosma montana* (Rutaceae) — спо-

способны продуцировать водорастворимые токсины и тем не менее не оказывают какого-либо аллелопатического действия на соседние однолетники. В биологических тестах была выявлена более высокая активность этих токсинов, чем в случае *Encelia*, при действии на проростки томата. Роль токсинов в контроле развития однолетней флоры пустыни достаточно сложна, и не исключено, что за присутствие или отсутствие однолетников ответственны другие факторы, в том числе, например, образование органической подстилки в почве вокруг кустарников. Еще одним фактором может быть способность почвенных микроорганизмов

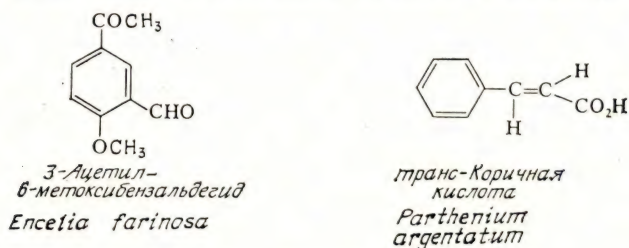


Рис. 8.3. Токсины пустынных кустарников.

дифференцированно обезвреживать некоторые определенные аллелопатические соединения. Возможно, альдегид *Encelia* устойчив к разрушению, в то время как токсины других кустарников гораздо быстрее разрушаются в почве. Токсин *Franseria* не был идентифицирован. Что же касается токсичных веществ *Thamnosma*, они представляют собой смесь фуранокумаринов (Bennett, Benner, 1953), которые быстро включаются в обмен веществ микроорганизмов. Однако, чтобы иметь подробную информацию по метаболизму этих токсинов в почве, необходимо провести соответствующие исследования.

Ингибирование роста растений, вызываемое корневым, а не листовым токсином, можно рассмотреть на примере каучуконоса гваюлы серебристой (*Parthenium argentatum*; Compositae). Существенно, что в этом случае вещества, образующиеся в корнях, вызывают аутоингибирование и, по-видимому, не влияют на рост других видов. Этот токсин был открыт в экспериментах, поставленных в процессе поиска новых растительных источников каучука. Было обнаружено, что в регулярных посадках растений *Parthenium* отдельные индивидуумы всегда растут лучше по краям делянки, чем в середине (рис. 8.4). Эти различия не исчезали при дополнительных поливах или после внесения минеральных удобрений. Было отмечено, что корни соседних растений не переплетались, а росли отдельно, а также то, что проростки, никогда не встречавшиеся под более крупными растениями, успешно росли под покровом кустарников.

В последующих экспериментах было показано, что корневые эксудаты *Parthenium* содержат специфичный токсин, который был идентифицирован как простое ароматическое вещество *транс*-коричная кислота (рис. 8.3). Из выделений 20 000 корней в конечном итоге было получено 1,6 г токсичного вещества (Wopner, Galston, 1944). *Транс*-коричная кислота оказывает токсиче-

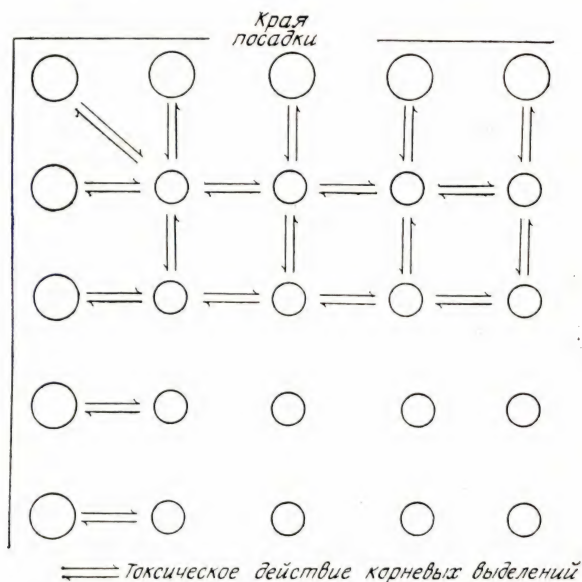


Рис. 8.4. Эффект аутоингибирования в посадках *Parthenium argatum*.

ское действие на рост *Parthenium* при концентрациях $\sim 0,0001\%$, в то время как проростки томата повреждаются при обработке раствором в 100 раз более высокой концентрации.

Как показано в условиях вегетационных домиков, коричная кислота эффективно подавляет рост, но, поскольку она нестабильна, для того чтобы оказывать аллелопатическое действие, она должна постоянно продуцироваться корнями. Пока еще не ясно, имеет ли это вещество значение в природных древостоях *Parthenium argatum*, но, учитывая его присутствие, по-видимому, следует сажать растения достаточно редко, чтобы не было обычно наблюдаемого ингибирования роста. Можно предположить, что токсин влияет на рост естественных конкурентов *Parthenium* и, таким образом, играет двоякую роль, уменьшая конкуренцию как между представителями одного и того же вида, так и между растениями разных видов.

IV. Аллелопатия в калифорнийском чапаррале

1. Летучие терпены и пожарные циклы

Калифорнийский чапарраль представляет собой зону растительности с относительно низкой средиземноморской нормой осадков вдоль узкой береговой полосы Южной Калифорнии, примыкающую к естественным необработанным лугам. Одним из наиболее поразительных природных феноменов этой кустар-



Рис. 8.5. Фотография, иллюстрирующая аллелопатическое влияние кустарника по отношению к травам в калифорнийском чапаррале.

нико-луговой области является зональное распределение травянистых растений вокруг зарослей кустарников, которые доминируют в этой флоре. Двумя наиболее важными представителями кустарников являются шалфей *Salvia leucophylla* (Zabiatae) и полынь *Artemisia californica* (Compositae). Непосредственно вокруг каждого кустарника или группы кустарников имеется зона голой почвы от одного до двух метров в ширину. За этой областью расположена зона угнетенного роста, где ограниченно растут лишь некоторые травы. И наконец, далее тянутся луга, где бурно развиваются и растут представители *Avena*, *Bromus*

и *Festuca*. Это зональное распределение наиболее четко видно на аэрофотоснимках (Muller, 1966), а также на обычных снимках локальной растительности (рис. 8.5).

Муллер и сотр. объясняют это ингибирующее влияние кустарников на окружающие травы действием терпеновых токсинов. При тщательном изучении других экологических парамет-

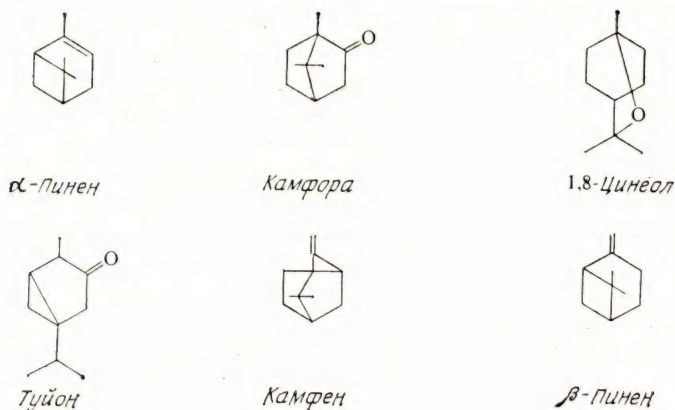


Рис. 8.6. Формулы терпенов, имеющих отношение к аллелопатии.

ров было однозначно показано, что они не имеют отношения к этому влиянию. По очереди были исключены такие параметры, как затененность, сухость почвы, условия питания, наклон почвы, конкуренция корней, хищничество насекомых и животных, присутствие водорастворимых компонентов. Муллер (Muller, 1970) и независимо Бартоломью (Bartholomew, 1970) исследовали также возможную роль в образовании пустых зон животных, особенно птиц и грызунов, но в многочисленных опытах было убедительно доказано, что эта роль несущественна.

Довод в пользу участия в ингибировании окружающей растительности летучих компонентов кустарников, а именно простых терпенов, был убедительно аргументирован Муллером (Muller, 1970). Решающая роль терпенов подтверждалась тем, что они присутствовали на всех стадиях взаимодействия. Так, терпены 1) богато представлены в листьях, 2) постоянно синтезируются и выделяются кустарниками, так что эти растения буквально окутаны облаком летучего вещества, 3) обнаруживаются в окружающей почве, 4) остаются в почве до тех пор, пока дожди не активируют почвенные микроорганизмы, которые их разрушают, 5) могут быть перенесены в клетки растений через восковые покровы семян и корней, 6) сильно влияют на прораста-

ние семян тех однолетних (например, *Avena fatua*), которые растут в соседних луговых зонах.

Терпены этих двух кустарников были идентифицированы и полностью охарактеризованы; идентичные вещества были выделены из соответствующих образцов почвы. В биотестах было показано, что они ингибируют рост растений и прорастание семян. Из различных терпенов шалфея *Salvia leucophylla* двумя наиболее эффективными токсинами являются 1,8-цинеол и кам-

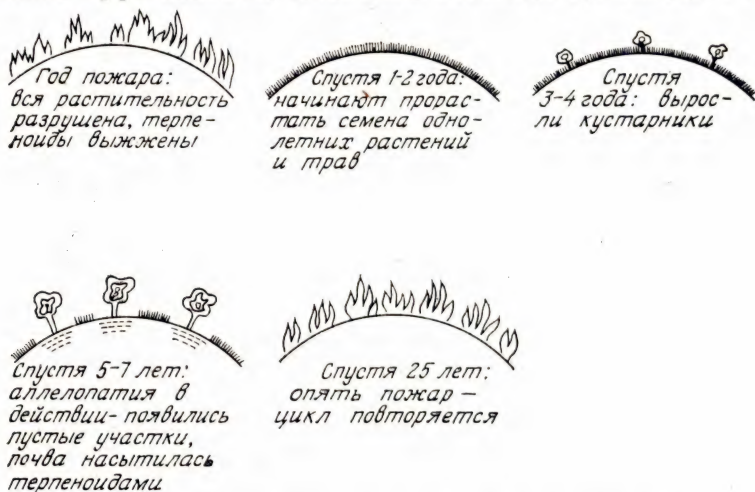


Рис. 8.7. Пожарный цикл в калифорнийском чапарале.

фора. В этом растении также присутствуют α - и β -пинены и камфен (рис. 8.6). *Artemisia californica* сходен с шалфеем в том отношении, что два его наиболее сильнодействующих терпена также представлены 1,8-цинеолом и камфорой. К другим летучим агентам *Artemisia* относятся артемизиакетон, α -туйон и изотуйон (Halligan, 1975).

В химической экологии калифорнийского чапаррала большую роль играют природные пожары. В результате этих пожаров, которые случаются в среднем каждые 25 лет, растительность подвергается циклическим изменениям. В течение нескольких лет после пожара и гибели кустарников в ландшафте доминируют однолетние растения и травы. Однако медленно, но неумолимо, кустарники вырастают вновь и начинают проявлять свои аллелопатические свойства. Наконец, спустя 6 или 7 лет после пожара, вокруг кустарников появляются голые пятна, которые остаются до возникновения нового пожара, и цикл повторяется вновь. Терпены в период пожаров выжигаются в почве

и быстро улетучиваются. В результате почва их больше не содержит и однолетники способны расти и размножаться в течение ряда лет после пожара (рис. 8.7). И только когда набирают силы кустарники и терпены начинают синтезироваться в количестве, достаточном для их влияния на окружающую флору, вновь появляются характерные зоны растительности.

Если терпены шалфея и полыни эффективно подавляют рост произрастающих рядом растений, возникает вопрос, не используют ли и другие виды эти токсины подобным образом. Летучие моно- и сесквитерпены в изобилии присутствуют у широкого круга покрытосеменных, особенно у многих видов *Myrtaceae*, *Labiatae* и *Rutaceae*. Они также богато представлены у большинства голосеменных. Таким образом, возможно, эти терпены играют роль фитотоксичных веществ и у других растений, хотя их действие на окружающую растительность не обязательно должно быть столь драматичным, как в случае шалфея. В самом деле, на некоторых кустарниках чапарраля были поставлены тесты, из которых следует, что они также способны подавлять рост однолетних видов. К растениям, в которых терпеноиды были идентифицированы как эффективные аллелопатические агенты, относятся *Eucalyptus globulus* (Baker, 1966), *E. camaldulensis* (*Myrtaceae*) (Del Moral, Muller, 1970), *Artemisia absinthium* и *Sassafras albidum* (*Lauraceae*) (Gant, Clebsch, 1975).

2. Водорастворимые ингибиторы

Двумя другими доминирующими в Калифорнии кустарниками являются *Adenostoma fasciculatum* (*Rosaceae*) и *Arctostaphylos glandulosa* (*Ericaceae*). Оба широко распространены и так же, как шалфей, проявляют аллелопатическое действие на травы. *Adenostoma*, например, образует чистые заросли на сухих, обращенных к свету склонах. И даже в тех случаях, когда почва хорошо освещается солнцем и обильно увлажняется дождями, вблизи этих растений не растут никакие травы. Тем не менее соседние участки дают богатый урожай однолетних видов. Если подобная ситуация объясняется аллелопатией, то за это ответственны какие-то другие токсины, отличные от терпеновых, поскольку в листьях *Adenostoma* и *Arctostaphylos* не содержится значительных количеств терпенов.

Действительно, в экспериментах Мак-Ферсона и Муллера (McPherson, Muller, 1969) было показано, что у обоих растений за аллелопатическое действие ответственны водорастворимые вещества. Так же как в случае растений, имеющих терпеновые токсины, в данном случае существует свой цикл событий, который обеспечивает эффективность химических факторов в специфической экологической ситуации. Для климата Кали-

Таблица 8.1. Фенолы, идентифицированные как переносимые водой ингибиторы, синтезируемые кустарниками калифорнийского чапарраля (Muller, Chou, 1972).

Класс	Вещество	<i>Adenostoma</i>		<i>Arctostaphylos</i>	
		листва	почва	листва	почва
Нейтральные фенолы	Гидрохинон	+	—	+	—
	Флоридзин	+	—	—	—
	Умбеллиферон	+	—	—	—
Гидроксibenзойные кислоты	<i>n</i> -Гидроксibenзойная	+	+	+	+
	Протокатеховая	—	—	+	—
	Ванилиновая	+	+	+	+
	Сиреневая	+	+	—	+
	Галловая	—	—	+	—
Гидроксикоричные кислоты	Феруловая	+	+	+	+
	<i>n</i> -Кумаровая	+	+	—	+
	<i>o</i> -Кумаровая	—	—	—	+

форнии характерны частые прибрежные туманы даже в летние месяцы, и, хотя осадки здесь довольно умеренны, в результате происходит постоянное выпадение влаги на листья кустарников и на окружающую их почву (Del Moral, Muller, 1969). Это способствует регулярному переносу запасов водорастворимого ингибитора из листьев в почву, где он накапливается в концентрации, достаточной для подавления любых однолетних видов, которые распространяют свои семена вблизи этих кустарников.

Листья как *Adenostoma*, так и *Arctostaphylos* относительно богаты водорастворимыми фенольными соединениями, и поэтому было не удивительно, когда Мак-Ферсон и Муллер обнаружили, что выделяемые ингибиторы представляют смесь фенолов и фенольных кислот. Сходный, но не идентичный, набор фенолов был выделен а) выщелачиванием листвы кустарников и б) экстракцией почвы щелочным этанолом. Основные вещества, полученные при этом, представлены в табл. 8.1. Различия в содержании фенолов в листьях и в почве, вероятно, обусловлены тем, что некоторые выщелачиваемые вещества или необратимо связываются с частицами почвы, или так быстро метаболизируются микроорганизмами, что не выявляются в данной экосистеме.

Из выделенных фенольных соединений наиболее эффективными в ингибировании прорастания злаков и других травянистых растений оказались гидроксibenзойная и гидроксикоричная кислоты (рис. 8.8), и именно эти вещества были найдены в почве и в щелочном экстракте листьев. Кроме того, возможно, имеет значение присутствие смеси родственных фенолов, поскольку они могут действовать на рост растений синергически.

Было показано, например, что ванилиновая и *n*-гидроксibenзойная кислоты гораздо более эффективны в подавлении прорастания семян сорго при совместном действии, чем при раздельном применении (Einhellig, Rasmussen, 1978).

В нормальных условиях фенольные соединения присутствуют в листьях в связанной форме, но известно, что они включаются в кругооборот в тканях и потому обнаружение в выделениях значительных количеств как свободных, так и связанных фено-

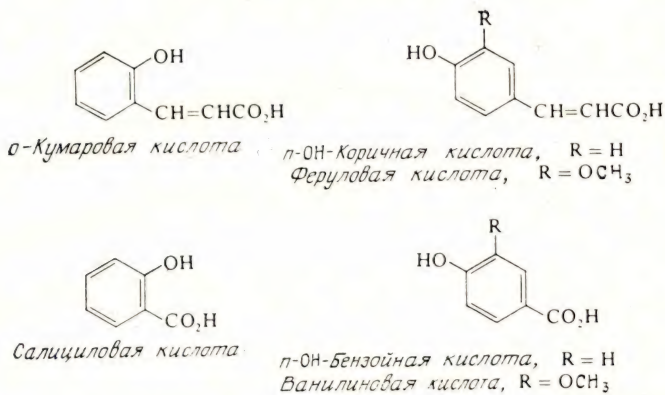


Рис. 8.8. Некоторые водорастворимые аллелопатические агенты растений.

лов не вызывает удивления. Выделение фенолов из почвы, однако, связано с определенными трудностями. Несмотря на то что концентрация фенолов в почве может постепенно возрасти благодаря их переносу с капельками воды, не исключено, что те же фенольные кислоты появляются в почве в результате разложения микроорганизмами листовой подстилки достаточной давности. Скорость оборота этих веществ в почве неизвестна, поэтому довольно трудно оценить эффективность этих фенолов как ингибиторов роста. Тем не менее роль водорастворимых токсинов в экологическом эффекте этих кустарников очевидна. Однако для идентификации составных компонентов выделений и выяснения их судьбы в почве, в которой они накапливаются, необходима дальнейшая работа.

Ингибиторы, переносимые водой, были изучены и в других местообитаниях. Не исключено, что это — довольно общее явление, характерное для климатических условий с высокой влажностью, где обеспечено постоянное вымывание органического материала из листьев растений. В субгумидных листопадных лесах Южной Каролины, например, два дерева — *Quercus falcata* (Fagaceae) и *Liquidambar styraciflua* (Altingiaceae) — инги-

бируют подлесок, как было подмечено, в области стока воды с крон. В условиях высокого уровня осадков, обильного минерального питания и отсутствия затемнения вероятность проявления аллелопатического действия велика (Muller, Chou, 1972). Из выделений листьев *Quercus falcata* изолирована салициловая кислота, токсичность которой была продемонстрирована в биотестах. В тропических дождевых лесах наблюдается другая ситуация. Например, Веб и др. (Webb et al., 1967) исследовали факторы, ограничивающие размер чистого древостоя *Grevillea robusta* в Квинсленде и показали, что корневые эксудаты обладают аутоингибирующим действием. Было обнаружено, что эти эксудаты очень токсичны для проростков того же вида. Вероятно, подобный эффект характерен и для природных условий.

Наконец, существует еще одно растение, а именно орляк обыкновенный (*Pteridium aquilinum*), которое оказывает аллелопатическое действие на окружающую растительность посредством водорастворимых ингибиторов. Этот повсеместно распространенный сорняк настолько доминирует, что редкие травы можно обнаружить в его зарослях. На основании исследований, выполненных в Южной Калифорнии (Gliessman, Muller, 1978), было сделано заключение, что подавление роста трав обусловлено фитотоксинами, вымываемыми дождем из мертвых фронтов этого папоротника. Их экстракты имеют сходный с *Adenostoma* набор фенолов (табл. 8.1), основными компонентами которого являются кофейная и феруловая кислоты. В этом исследовании оказалось также возможным оценить эффект поедания растений животными при сопоставлении травостоя орляка на материке, где обитают животные (в основном грызуны), с травостоем на острове Санта-Крус, где небольшие животные отсутствуют. Поскольку с помощью поедания травоядными животными нельзя было объяснить подавление роста большинства травянистых растений, авторы сделали вывод о том, что это подавление обусловлено аллелопатией. Некоторые виды, например *Bromus rigidus*, не подвергаются действию фитотоксинов орляка, но и не поедаются травоядными животными. Другие, например *Hypochoeris glabra*, вполне съедобны, но их рост также слабо подавляется выделениями листьев папоротника. В то же время для *Clarkia purpurea* характерно настолько сильное подавление фитотоксинами, что они никогда не вырастают в таком количестве, чтобы у грызунов была возможность их попробовать.

У орляка наблюдаются также эффекты аутоотоксичности. Известно, что через несколько лет старые травостои орляка дегенерируют, проходят фазу покоя и затем вновь колонизируют участки, которые они ранее занимали. Обычно подобные циклические изменения характерны для растительных популяций, и,

возможно, что аллелопатия и аутоинтоксикация последовательно играют важную роль во время формирования отливов и приливов растительного доминирования.

V. Экологическое значение аллелопатии

Раньше экологи явно недооценивали значение химических взаимодействий между высшими растениями, правда в основном из-за того, что об аллелопатических эффектах в природных растительных сообществах было мало что известно. Конечно, необходимо помнить, что чапараль, изучаемый Муллером и сотр., имеет ряд специфических особенностей: растения, входящие в эту ассоциацию, растут в необычном климате и в условиях регулярно происходящих пожаров. Это не позволяет экстраполировать полученные ими результаты на более обычные условия лугов умеренной полосы. Другим фактором, затрудняющим интерпретацию роли отдельных химических веществ в аллелопатических взаимодействиях, является физико-химическая сложность почвы, ее способность или неспособность связывать органические молекулы, а также присутствие в ней микроорганизмов, которые либо превращают отдельный растительный продукт в более токсичный агент, либо разрушают его настолько, что он не способен более действовать на ткани высшего растения. Следует также иметь в виду, что при испытании влияния неочищенных экстрактов одного растения на рост другого необходимо убедиться, что наблюдаемые эффекты не являются просто осмотическими. Это можно сделать с помощью контроля с раствором маннита, имеющим осмотический потенциал, равный потенциалу растительного экстракта (Del Moral, Cates, 1971).

Серия экспериментов по аллелопатии, в которой были учтены осмос и участие микроорганизмов, была выполнена Ньюменом и Ровирой (Newman, Rovira, 1975). Эти авторы предположили, что между злаками и другими травянистыми растениями на лугах Англии возможны химические взаимодействия. Растения восьми видов выращивали в сосудах с песком, перемешанным со стерильной почвой из мест естественного обитания. Выделения растений с почвой из каждого отдельного сосуда (и контрольных образцов почвы из сосудов без растений) по очереди добавляли в сосуды с другими видами и спустя несколько недель определяли их влияние на скорость роста растений.

Выделения трех видов — *Holcus lapatus*, *Hypochoeris radicata* и *Trifolium repens* — существенно подавляли рост других пяти видов. Из последних наиболее чувствительным видом оказался *Anthoxanthum odoratum*, но он же являлся исключением в том смысле, что его рост происходил быстрее в присутствии

своих собственных выделений, чем в их отсутствие. Другие четыре вида, на которые влияли выделения первых трех — это *Cynosurus cristatus*, *Lolium perenne*, *Plantago lanceolata* и *Rumex acetosa*. Полученные результаты свидетельствуют о том, что некоторые виды способны конкурировать с другими на лугах умеренной зоны с помощью аллелопатии, а также о том, что в поддержании доминантности в травяном покрове важную роль может играть самостимулирование. Как видно на данном примере, аллелопатические эффекты могут наблюдаться в ситуациях, когда нет зонального распределения и, казалось бы, ничто не указывает на возможность химических взаимодействий.

Одной из экологических ситуаций, в которой аллелопатические эффекты выражены, вероятно, более четко, чем на стабильном пастбище, является полевая сукцессия, где в результате интенсивной обработки земли естественная флора постоянно исчезает, а содержание минерального и органического вещества в почве уменьшается. Любое такое поле, оставленное невозделанным, будет претерпевать серию последовательных вторжений растительных видов до тех пор, пока не установится стабильное сообщество. Райс (Rice, 1974) в деталях обсуждает возможную роль аллелопатии в подобных растительных сообществах и ее влияние на последовательность сукцессии. Он перечисляет следующие пять эффектов: 1) ускорение замещения одних видов другими, обусловленное аллелопатической аутоксичностью (например, у *Helianthus rigidus*), 2) прямое аллелопатическое подавление одних видов другими посредством корневых и тканевых эксудатов, 3) снижение скорости замещения видов из-за прямого аллелопатического действия доминирующих видов на всех потенциальных конкурентов, 4) влияние растений, опосредованное их продуктами разложения (показано на *Sorghum halepense*) или ингибированием азотфиксирующих бактерий (показано на *Euphorbia supina*), и 5) аллелопатические эффекты, по которым можно определить, какие виды могут оккупировать сообщества, а какие не могут.

Очевидно, многие практические проблемы сельского хозяйства и садоводства обязаны своим происхождением аллелопатии. Так, сорные травы, растущие среди культурных растений, помимо ожидаемой конкуренции за почвенные питательные вещества и свет могут также оказывать на последние фитотоксическое действие. Распахка почвы вместо выжигания злаковой стерни приводит в результате разрушения клеточных стенок к выходу значительных количеств фенольных кислот. Это должно оказывать отрицательное влияние на рост некоторых культурных растений, произрастающих поблизости. В подобной ситуации важными факторами являются качество микробной флоры и ее способность к дальнейшей детоксикации фенолов (Guenzi,

McCalla, 1966). Другие ингибирующие продукты, образующиеся из стеблей злаковых вследствие анаэробного разрушения целлюлозы в почве, относятся к летучим органическим кислотам, таким, как уксусная (Lynch, 1976). Деревья, которые образуют в корнях токсичные вещества и вызывают отравление собственных проростков, оказываются в невыгодном положении и не могут быстро расти, если их вновь высадить в ту же самую почву. Подобное явление отмечено у плодовых деревьев сем. розоцветных; в случае яблони за него ответственно фенольное соединение, по-видимому флоридзин (Böner, 1959). Другие случаи, в которых аллелопатические агенты влияют на севооборот культурных растений и фиксацию азота у бобовых, описаны Райсом (Rice, 1974). Однако в настоящее время многие доказательства существования аллелопатии остаются косвенными и решающие экспериментальные данные еще предстоит получить.

Нельзя не упомянуть еще одну сельскохозяйственную проблему — проблему заражения культур паразитами — высшими растениями, — так как при этом немалую роль играет присутствие в почве веществ, образующихся из корневых выделений. Растение-хозяин продуцирует вещество, которое запускает прорастание семян паразита, проросток которого затем прикрепляется к хозяину посредством гаустории и впоследствии питается растением-хозяином до полного завершения жизненного цикла. В этом случае обнаруживается некоторая аналогия с аллелопатией, хотя здесь эксудат хозяина благотворно действует на растение-паразита, а не подавляет его рост.

В природе эти взаимодействия сбалансированы. Однако при включении в биоценоз культурных растений паразит быстро размножается, в результате чего могут быть большие потери урожая. Наиболее активными являются *Orobanche crenata*, паразитирующий на конских бобах (*Vicia faba*), и *Striga hermontica*, паразитирующий на сорго. В то время как природа фактора *Orobanche* все еще неизвестна (Edwards, 1972), стимулятор для *Striga* идентифицирован как сложный, основанный на терпене бислактон — стригол (рис. 8.9). Целый ряд растений, которые не являются хозяевами *Striga*, также способны продуцировать вещества, которые индуцируют его прорастание. Стригол был выделен из корневых выделений растений хлопчатника. Следует отметить, что он активен при очень низких концентрациях; 50%-ное стимулирование прорастания *Striga* наблюдается при концентрации стригола $1 \cdot 10^{-16}$ М. Кроме того, структурные требования для проявления его активности не очень строгие. Был получен значительно более простой аналог (рис. 8.9), который эффективно стимулировал прорастание *Striga* как в лабораторных, так и в полевых опытах. Его применяют как средство, контролирующее размножение этого сорня-

ного материала, оказывают вредное действие на другие виды. Подобные аллелопатические взаимодействия нуждаются в дальнейших исследованиях.

Токсины высвобождаются в окружающую среду одним из нескольких возможных путей. Очевидно, очень эффективна экстракция фенолов из живых листьев, но она зависит от регулярных ливней. В засушливых районах особое значение приобретает испарение с поверхности листьев, и именно таким образом выделяются в атмосферу или попадают в почву эфирные масла. Другими летучими токсинами, которые пока еще не связывают с аллелопатией, но которые могут быть столь же эффективными, являются горчичные масла (глюкозинолаты) *Sisymbrium* и цианогены *Prunus*, *Trifolium*, а также многих других растений.

Эксудация токсина из корня, по-видимому, представляет собой основной способ *per excellence*, благодаря которому достигается подавление роста соседствующих видов. Однако, насколько известно, подобная эксудация встречается не часто. Ее наблюдали у ряда культурных растений, таких как пшеница, овес, гваюла, огурцы и томат, так что, по-видимому, она имеет большое значение в сельскохозяйственной практике. Наконец, токсины могут образовываться при разложении листового материала, и, если пренебречь аутоксичностью, они могут быть эффективны против ряда других видов. Не исключено, что за наблюдаемые явления частично или полностью ответственны микроорганизмы, и тогда они относятся не к аллелопатии, а к микробиологической экологии.

До сих пор из вторичных веществ применительно к аллелопатии рассматривали терпены (моно- и сесквитерпены) и фенольные соединения (фенолы, фенольные кислоты, *транс*-коричная кислота и ее производные, гидроксихиноны). По-видимому, к аллелопатическим агентам можно отнести и ряд других растительных веществ. Есть предварительные данные о том, что у кустарниковых представителей *Compositae* выделяются полиацетилены и сесквитерпеновые лактоны, которые попадают в почву и подавляют рост соседствующих видов (Kobayashi et al., 1980; del Amo, Anaya, 1978). Хотя набор аллелопатических веществ достаточно разнообразен, тем не менее число их типов ограничено, и удивительно, что в него не входят алкалоиды, эта наиболее важная с точки зрения токсичности по отношению к животным группа растительных компонентов. Это может быть следствием их низкой концентрации в растениях или быстрого обмена в почве. Другой группой веществ, которые, возможно, играют важную роль в аллелопатии, являются конденсированные танины. Их относительно медленный оборот в экосистеме должен способствовать длительности их воздействия. Правда, они находятся в невыгодном положении в связи с тем, что отно-

сительно неподвижны в растении. В дальнейших исследованиях, несомненно, будет показано, играют ли они, а также другие, пока не изученные метаболиты роль фитотоксинов в химической конкуренции между высшими растениями.

Наконец, существует еще в основном уже рассмотренный во введении вопрос о происхождении аллелопатических эффектов. Ньюмен (Newman, 1978) подробно обсуждает, способствовал или нет естественный отбор развитию аллелопатии у растений. Если ответить на этот вопрос утвердительно, то можно ожидать, что 1) растения в среднем более токсичны к другим видам, чем к членам своего собственного вида, 2) конкуренция приводит к более интенсивному синтезу токсинов, 3) виды, которые росли вместе в течение многих лет, более толерантны к выделениям друг друга, чем другие. При анализе этих трех предположений было установлено, что на основании литературных данных можно говорить о случайном распределении фактов, иногда подтверждающих эти предположения, но столь же часто противоречащих им. Ньюмен в заключении своей работы пишет: «Полученные данные свидетельствуют о том, что нет специфического отбора на склонность или толерантность к аллелопатии. Эти свойства растения лучше рассматривать как удачное развитие признаков, впервые возникших вне всякой связи с аллелопатией. Отсюда не следует, что аллелопатии вообще нет или что она несущественна в экологическом плане. Скорее можно сделать вывод о том, что она не всегда полезна растению, продуцирующему токсин, и что ее нельзя рассматривать в изоляции от других значений для экологии вторичных метаболитов растений».

ЛИТЕРАТУРА

Книги и обзоры

- Johnson A. W. (1980). Plant germination factors, *Chem. Brit.*, **16**, 82—85.
- Molisch H. (1937). *Der Einfluss einer Pflanze auf die andere-Allelopathie*, Fischer, Jena.
- Muller C. H. (1970). Phytotoxins as plant habitat variables, *Recent Advanc. Phytochem.*, **3**, 106—121.
- Muller C. H., Chou C. H. (1972). Phytotoxins: an ecological phase of phytochemistry. In: Harborne J. B. (ed.), *Phytochemical Ecology*, pp. 201—216, Academic Press, London.
- Newman E. I. (1978). Allelopathy: Adaptation or Accident? In: Harborne J. B. (ed.), *Biochemical Aspects of Plant and Animal Coevolution*, pp. 327—342, Academic Press, London.
- Rice E. L. (1974). *Allelopathy*, 353 pp., Academic Press, New York. [Имеется перевод: Райс Э. Аллелопатия. — М.: Мир, 1978.]
- Went F. W. (1972). Plants and the chemical environment. In: Sondheimer E. and Simeone J. B. (eds.), *Chemical Ecology*, pp. 71—82.

- Whittaker R. H. (1972). The Biochemical ecology of higher plants. In: Sondheimer E. and Simeone J. B. (eds.), *Chemical Ecology*, pp. 43—70, Academic Press, New York.
- Whittaker R. H., Feeny P. P. (1971). Allelochemicals: chemical interactions between species, *Science*, **171**, 757—770.

Цитируемая литература

- Del Amo S., Anaya A. L. (1978). *J. Chem. Ecol.*, **4**, 305—314.
- Baker H. G. (1966). *Madrone*, S. Francisco, **18**, 207—210.
- Bartholomew B. (1970). *Science*, **170**, 1210—1212.
- Bennett E., Bonner J. (1953). *Amer. J. Bot.*, **40**, 29—33.
- Bode H. R. (1958). *Planata*, **51**, 440—480.
- Borner H. (1959). *Contrib. Boyce Thompson Inst.*, **20**, 39—56.
- Bonner J., Galston A. W. (1944). *Bot. Gazz.*, **106**, 185—198.
- Brooks M. G. (1951). *West Va. Univ. Arg. Expt. Sta. Bull.*, **347**, 1—31.
- de Candolle M. A. P. (1832). *Physiologic Vegetale*, vol. III, Bechet Jenne, Lib. Fac. Med., Paris.
- Edwards W. G. H. (1972). In: Harborne J. B. (ed.), *Phytochemical Ecology*, pp. 235—248, Academic Press, London.
- Einhellig F. A., Rasmussen J. A. (1978). *J. Chem. Ecol.*, **4**, 425—436.
- Gant R. E., Clebsch E. E. C. (1975). *Ecology*, **56**, 604—615.
- Guenzi W. D., McCalla T. M. (1966). *Agron. J.*, **58**, 303—304.
- Gray R., Bonner J. (1948). *Amer. J. Bot.*, **34**, 52—57.
- Grover M. G. (1975). *Bot. Gazz.*, **136**, 207—211.
- Halligan J. P. (1975). *Ecology*, **56**, 999—1003.
- Harper J. L. (1975). *Quart. Rev. Biol.*, **50**, 493—495.
- Hegnauer R. (1977). In: Heywood V. H., Harborne J. B. and Turner B. L., *Biology and Chemistry of the Compositae*, pp. 283—336, Academic Press, London.
- Kobayashi A., Morimoto S., Shibata Y., Yamashita K., Numata M. (1980). *J. Chem. Ecol.*, **6**, 119—131.
- Lynch J. M. (1976). *CRC Critical Reviews in Microbiology*, pp. 67—107.
- Massey A. B. (1925). *Phytopathology*, **15**, 773—784.
- Del Moral R., Muller C. H. (1969). *Bull. Torrey Bot. Club*, **96**, 467—475.
- Del Moral R., Muller C. H. (1970). *Amer. Midl. Natur.*, **83**, 254—282.
- Del Moral R., Cates R. G. (1971). *Ecology*, **52**, 1030—1037.
- McPherson J. K., Muller C. H. (1969). *Ecol. Monogr.*, **39**, 177—198.
- Muller C. H., Muller W. H. (1953). *Amer. J. Bot.*, **40**, 53—60.
- Muller C. H., Muller W. H. (1956). *Amer. J. Bot.*, **43**, 354—361.
- Muller C. H. (1966). *Bull. Torrey Bot. Club.*, **93**, 332—351.
- Newman E. I., Rovira R. D. (1975). *J. Ecol.*, **63**, 727—737.
- Putnam A. R., Duke W. B. (1974). *Science*, **185**, 370.
- Schneiderhan F. J. (1929). *Phytopathology*, **17**, 529—540.
- Turner B. H., Quarterman R. (1975). *Ecology*, **56**, 924—932.
- Webb L. J., Tracey J. G., Haydock K. P. (1967). *J. Appl. Ecol.*, **4**, 13—25.
- Went F. W. (1942). *Bull. Torrey Bot. Club.*, **69**, 100—114.

Глава 9

Взаимоотношения между высшими и низшими растениями: фитоалексины и фитотоксины

I. Введение

Взаимоотношения между высшими и низшими растениями могут принимать разнообразные формы, однако особого внимания заслуживают такие взаимоотношения микроорганизмов и высших растений, которые приводят к заболеванию растения. Этой теме посвящается настоящая глава. Значительный ущерб, который микробы наносят растению, нашел отражение в ряде терминов, используемых в патологии растений для описания различных болезней. Так, например, картофель поражается такими заболеваниями, как обыкновенная парша, черная ножка, кольцевая гниль и пятнистость кожуры, а также блайт, рак и скручивание листьев. Судя по названиям заболеваний, можно полагать, что симптомы их многочисленны и разнообразны. Однако конечный результат болезни, если ее не приостановить, обычно один и тот же независимо от вида внедрившегося микроорганизма — гибель растения.

Следует, однако, отметить, что восприимчивость к заболеванию, повсеместно наблюдаемая у культурных растений, скорее является исключением, нежели правилом. Многие высшие растения, особенно те, что произрастают в природных сообществах, либо проявляют устойчивость к заражению микроорганизмами, либо сосуществуют с паразитами в симбиозе без каких-либо видимых симптомов. Опыт показывает, что, тогда как культурные растения обычно высоковосприимчивы к ряду заболеваний, большинство их диких родственников обладает относительным иммунитетом. Фактически болезнеустойчивые сорта сельскохозяйственных растений часто получают введением в исходный сорт генетического материала из невосприимчивых диких близкородственных форм.

Проблема устойчивости растений к заболеваниям или микробной инвазии привлекает в последние годы пристальное внимание биохимиков и физиологов. В этой главе мы остановимся на ней более подробно. Кроме того, развитие такого рода исследований имеет огромное значение для сельского хозяйства. Практически все химикаты, используемые для защиты урожая, были открыты скорее случайно, эмпирически, чем направленно. Это справедливо даже в случае недавно введенных в практику

сельского хозяйства системных фунгицидов, которые препятствуют, например, поражению злаков ложной мучнистой росой (Greenway, Whatley, 1976). Знание факторов устойчивости растений к заболеваниям может помочь в решении проблемы заболеваемости культурных растений на более рациональной и научной основе.

Поражение растения болезнетворными микроорганизмами начинается с внедрения их в поверхностные слои. Барьерами для такой инвазии, очевидно, могут служить восковой налет, многочисленные поверхностные волоски или толстая кутикула. Несмотря на большое количество работ, посвященных выяснению роли поверхностных слоев листьев, пока еще не получено конкретных доказательств того, что они обеспечивают растению какую-либо реальную защиту от инвазии. В основном кутикулярные барьеры лишь снижают скорость проникновения паразита, но не предотвращают заболевания.

Поскольку растения лишены непроницаемого физического барьера для микробной инвазии, приходится постулировать существование химического барьера. Действительно, представления о химических основах устойчивости растений к болезням существуют уже очень давно. Маршалл Вард (Marshall Ward, 1905) в своей теории токсинов впервые предположил, что в растениях имеются вещества, способные ингибировать рост грибов. Согласно этой теории, «инфекция и устойчивость к инфекции зависят от способности гриба преодолевать устойчивость клеток растения-хозяина с помощью ферментов или токсинов, с одной стороны, и от способности клеток хозяина образовывать антитела или токсины против протоплазмы гриба — с другой». Среди разнообразных групп веществ, обнаруженных в растениях, фенолы и полифенолы вполне отвечают этой роли. Фенольные соединения повсеместно встречаются в тканях высших растений и часто токсичны для микроорганизмов *in vitro* при физиологических концентрациях (10^{-4} — 10^{-6} М). Однако даже сегодня не ясно, играют ли фенольные соединения какую-либо роль в защите растений от заболеваний *in vivo*.

Представления о тесной связи фенолов и заболеваний растений были развиты затем Оффордом (Offord, 1940), который считает, что представители особого класса фенолов — таннины — имеют большое значение как преинфекционные агенты в высших растениях. Он предположил, что «токсическое действие вызывается и обусловлено ферментами гриба; в конечном счете токсичность зависит от типа фенольного соединения, которое образуется при взаимодействии хозяина и паразита, и отчасти — от количества и распределения таннина». К сожалению, экспериментальные доказательства теории Оффорда, согласно которой таннины имеют отношение к болезнеустойчиво-

сти, оказались неубедительными. В то время как танины препятствуют механическому проникновению растительных вирусов, они не могут предупредить заболеваний, которые вызывают возбудители, обитающие в почве или переносимые насекомыми.

Важным достижением в изучении химических механизмов устойчивости к заболеваниям у высших растений явилось формулирование в 1941 г. Мюллером и Бёргером теории фитоалексинов (Müller, Börger, 1941). Согласно этой теории, при инфицировании в растениях образуются de novo определенные химические соединения, функция которых состоит в том, что они отражают («алексос») нападение болезнетворного организма на растение («фитос»), — отсюда термин «фитоалексин». Эта теория была выдвинута на основании экспериментов, выполненных этими авторами при изучении факторов устойчивости картофеля к вызывающему гниль микроорганизму *Phytophthora infestans*. Однако их попытки показать существование отдельного химического вещества со свойствами фитоалексина оказались безуспешными. Только через 20 лет Круикшанк и Перрин (Cruickshank, Perrin, 1960) впервые выделили и идентифицировали фитоалексин, а именно пизатин из *Pisum sativum*. С тех пор у целого ряда растений было описано много фитоалексинов, и сейчас индукция фитоалексинов рассматривается как основное защитное приспособление высших растений. Роль фитоалексинов при заболеваниях растений активно исследуется, и многие вопросы еще предстоит выяснить. Ведутся также работы по изучению других типов биохимической устойчивости. В настоящее время существование преинфекционных барьеров у некоторых растений не вызывает сомнения.

Однако, несмотря на существование химических барьеров для инвазии, растения все-таки заболевают, т. е. вирулентные штаммы микроорганизма способны преодолевать защитные барьеры растения. Когда это случается, в ответ на внедрение микроорганизма включается целый ряд биохимических реакций. У растения-хозяина наблюдаются множественные изменения скорости дыхания и первичного метаболизма. В это же время микроорганизм по мере размножения в клетках хозяина секретирует вещества, называемые патотоксинами, с помощью которых он непосредственно «отравляет» растение-хозяина. Патотоксины вызывают у растения-хозяина типичные симптомы заболевания, например завядание листьев, что является результатом биохимического влияния на водообеспечение растения. Растение-хозяин в свою очередь пытается обезвредить патотоксины путем их деградации или конъюгации, т. е. между растением и внедрившимся микроорганизмом происходит борьба за строгий контроль ситуации. Таким образом, при биохимическом взаимодействии растения и микроорганизма можно выделить

вторую стадию, когда первичная защита сломлена и растение борется за выживание и защищается от вредных метаболитов, синтезируемых микроорганизмом.

В настоящей главе мы рассмотрим биохимические защитные механизмы, включающие как пре-, так и постинфекционные изменения в растении-хозяине. Акцент будет сделан на образовании фитоалексинов. Во второй части главы мы остановимся на биохимических веществах, образующихся у восприимчивых к заболеванию растений или у поврежденных. Для общего обзора, охватывающего большую часть обсуждаемых здесь тем, читателю можно рекомендовать пять книг: (Wood, 1967; Wood et al., 1972; Heitefuss, Williams, 1976; Friend, Threfall, 1976; Horsfall, Cowling, 1980) — и монографию по патогенезу растений Вилера (Wheeler, 1975). Новые достижения в данной области публикуются в журналах *Physiological Plant Pathology*, *Phytopathology* и *Phytochemistry*.

II. Биохимические основы устойчивости к заболеванию

1. Преинфекционные защитные вещества

Как отмечалось во введении, в настоящее время ясно, что растения располагают разнообразными средствами биохимической защиты, помогающими им избегать заболевания. Были предприняты попытки классифицировать эти средства, однако номенклатура относящихся к этим средствам химических веществ несколько запутана. Ингхем (Ingham, 1973) попытался расклассифицировать эти вещества, разделив их на пре- и постинфекционные (табл. 9.1). Однако необходимо помнить, что между ними не существует резкой границы, так как преинфекционные вещества могут претерпевать постинфекционные изменения. Несмотря на некоторую условность этой системы, она все-таки удобна, и мы будем придерживаться ее при обсуждении химических компонентов, которым приписывается роль факторов устойчивости к заболеваниям.

Уже давно обнаружено, что в растениях присутствуют вещества, которые способны подавлять прорастание или влиять на рост микроорганизмов. Действительно, как было показано, подобную активность в тестах *in vitro* проявляют многие вторичные вещества, особенно терпеноиды и фенолы. Примером удивительного «склада» вторичных веществ в растительном мире является сердцевина древесины деревьев. Именно из нее были выделены разнообразные вещества со структурой терпеноидов, хиноидов и фенолов, которые часто присутствуют здесь в значительных количествах (Hillis, 1962). Общеизвестно, что сердцевина древесины необычайно устойчива к естественному разло-

Таблица 9.1. Классификация факторов устойчивости к болезням у высших растений¹

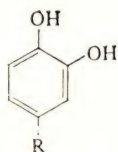
Класс	Описание
<i>Преинфекционные вещества</i>	
1. Прогибитины	Метаболиты, которые снижают или полностью останавливают развитие микроорганизмов in vivo
2. Ингибитины	Метаболиты, которые для проявления полной токсичности нуждаются в увеличении содержания после инвазии
<i>Постинфекционные вещества</i>	
1. Постингибитины	Метаболиты, образующиеся при гидролизе или окислении предсуществующих нетоксичных субстратов
2. Фитоалексины	Метаболиты, формирующиеся после инвазии путем дерепрессии гена или активирования латентной ферментной системы

¹ По Ингхему с модификациями (Ingham, 1973).

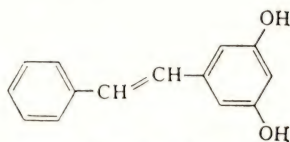
жению (Scheffer, Cowling, 1966), и неоднократно высказывались предположения, что роль этих веществ сердцевине древесины заключается в обеспечении устойчивости к заболеваниям. Среди широкого круга веществ, специфически обеспечивающих устойчивость растительных тканей к грибам, можно выделить гидроксистильбены. Один из них, пиносильвин (рис. 9.1), широко распространен у *Pinus* и других *Pinaceae*. К сожалению, значение этих веществ для растения пока еще не доказано и экспериментальные трудности задерживают дальнейший прогресс в этой области. В настоящее время значение гидроксистильбенов как преинфекционных веществ в сердцевине деревьев подтверждается, по крайней мере отчасти, идентификацией похожих структур, играющих роль фитоалексинов у некоторых бобовых (см. с. 278).

Как пример болезнеустойчивости недревесных растений в литературе по патофизиологии наиболее часто рассматривается довольно редкое заболевание луковиц лука — антракноз (возбудитель — *Colletotrichum circinans*) (Walker, Stahman, 1955). Внешние мертвые чешуйки устойчивых сортов лука содержат значительные количества протокатеховой кислоты и катехола (рис. 9.1), которые токсичны для спор *C. circinans*. Экстракты таких чешуек подавляют прорастание спор до 2%, в то время как в экстрактах из чешуек восприимчивых сортов, в которых эти агенты отсутствуют, прорастает более 90% спор. Присутст-

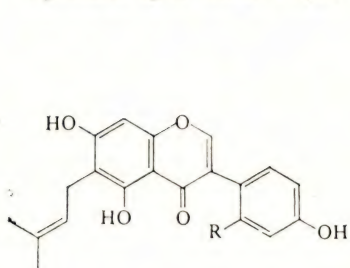
вие протокатеховой кислоты и катехола в устойчивых сортах коррелирует с наличием антоцианинов в чешуйках. В то же время такой корреляции не наблюдается в случае грибов, способ-



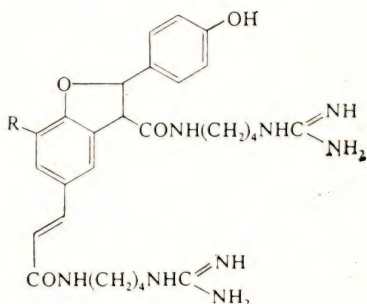
R = H, Катехол
R = CO₂H, Протокатеховая кислота
(Луковицы лука *Allium* сера.)



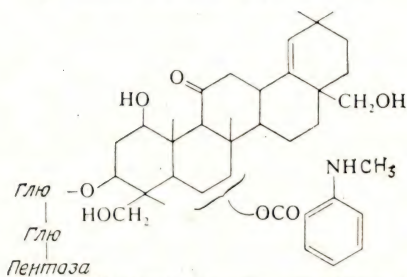
Пиносилвин
(сердцевина *Pinus*)



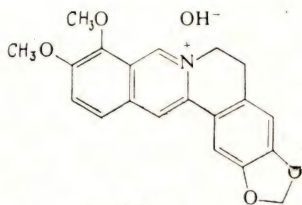
R = OH, Лутеол
R = H, 2'-Дезаксилутеол
(листья люпина *Lupinus* spp.)



R = H, Хордатин А
R = OCH₃, Хордатин В
(проростки ячменя
Hordeum vulgare)



Глю - Глю
Пентоза
Авенацин (часть структуры)
(корни овса *Avena sativa*)



Берберин
(корни *Mahonia trifoliata*)

Рис. 9.1. Структуры некоторых преинфекционных веществ, присутствующих в растениях.

ных без разбора поражать как окрашенные, так и бесцветные сорта. Антоцианины на основе цианидина (т. е. имеющие катехольное ядро) потенциально фунгитоксичны. Было обнаружено, например, что сам цианидин ингибирует прорастание гриба

Gloeosporium perennans, вызывающего гниль яблок (Hulme, Edney, 1960). По-видимому, ингибитором в чешуйках лука служит 3,4-диоксибензальдегид, так как это вещество было идентифицировано как фунгитоксичное начало в бананах, устойчивых к *Gloeosporium musarum* (Mulvena et al., 1969). Показано, что этот альдегид легко окисляется до протокатеховой кислоты, и можно предположить (поскольку никаких специальных предосторожностей не предпринималось), что подобное окисление происходит при выделении фунгитоксичных веществ из чешуек лука.

В недавних исследованиях на люпине были получены доказательства, что в живых тканях, в частности в свежих листьях, содержатся преинфекционные вещества, играющие определенную роль в устойчивости к заболеваниям (Harborne et al., 1976). Изучение фитоалексинов с применением метода капельных диффузатов (с. 276) показало, что как на поверхности, так и внутри листьев белого люпина (*Lupinus alba*) содержатся по крайней мере два фунгитоксичных вещества. Эти вещества не индуцируются спорами микроорганизма, поскольку их обнаруживали в равных количествах и в опытных, и в контрольных каплях, в которых не было никаких грибных спор. Их идентифицировали как лутеон — изопентилизофлавоны и его 2'-дезоксипроизводное (рис. 9.1). Фунгитоксичность была определена в тестах *in vitro*, в которых лутеон имел ED_{50} 35—40 мкг/мл при испытании влияния на рост мицелия *Helminthosporium carbonum*. Величина ED_{50} является мерой фунгитоксичности и определяется как средняя эффективная доза, необходимая для ингибирования роста мицелия данного гриба. На практике для полного 100%-ного ингибирования требуются значительно более высокие концентрации. Для проявления фунгитоксичности, по-видимому, важно присутствие изопентенильной группы в изофлавонах люпина, поскольку при сопоставлении величин ED_{50} было показано, что лутеон в десять раз более активен при расходе на моль вещества, чем изофлавоны (биоханин А и формононетин), не имеющие этой боковой группы.

Преинфекционные вещества, очевидно, встречаются у всех видов рода *Lupinus*, поскольку лутеон и родственные изофлавоны были найдены на поверхности листьев у одиннадцати других видов помимо *L. alba*. Таким образом, в природных условиях изофлавоны в соответствующей концентрации во влажной пленке на поверхности листьев может оказаться крайне неблагоприятным окружением для развития гриба *in vivo*. Токсическое действие преинфекционных веществ скорее всего направлено на прорастание грибных спор и (или) на развитие ростовой трубки, а не на пролиферацию мицелия. Этот вывод был сделан на основании гистологических исследований. При развитии на листьях

люпина *Helminthosporium carbonum* имел изогнутые, искривленные и сильноразветвленные ростовые трубки. На листьях же обычного растения-хозяина, кукурузы, этот гриб образует нормальные, прямые ростовые трубки.

Другая группа флавоноидов, а именно метилированных флавонов, отчасти обеспечивает устойчивость цитрусовых к грибным заболеваниям. Такие вещества, как нобилетин (5,6,7,8,3', 4'-гексаметоксифлавоны), высокофунгитоксичны и присутствуют в листьях в количествах, достаточных для отражения инвазии. Однако количественные исследования взаимосвязи между содержанием нобилетина в листьях и устойчивостью к грибу *Deuterophia tracheiphila* не выявили простой корреляции между ними (Piattelli, Impellizzeri, 1971). Тем не менее нобилетин имеет свойства, характерные для преинфекционного агента. Хорошая растворимость этого соединения в липидах и по контрасту плохая растворимость в воде свидетельствуют о том, что скорее всего нобилетин расположен на поверхности, а не внутри листа. Роль флавоноидов как возможных преинфекционных агентов, обеспечивающих растениям устойчивость к заболеваниям, подробно обсуждает Мак-Клуре (McClure, 1975).

Еще одним примером фенольных соединений, обуславливающих устойчивость растений к заболеваниям, служат хордатины А и В, которые выполняют защитную функцию в проростках ячменя *Hordeum vulgare*, поражаемого *Helminthosporium sativum* (Stoessl, 1967). Эти вещества имеют необычную структуру, основу которой составляют два остатка *n*-кумаровой кислоты, связанные с аргинином (рис. 9.1). Интересная особенность этого примера состоит в том, что эффективность фунгитоксинов снижается по мере развития проростков; как полагают, это обусловлено накоплением в тканях ионов Ca^{++} и Mg^{++} . Испытания *in vitro* показали, что эти хордатины инактивируются двухвалентными катионами, вероятно, в результате образования комплексов.

Доказательства того, что в качестве прогибятинов (от англ. prohibition — запрет, запрещение) могут функционировать вещества, отличные от фенолов, были получены в работах по изучению корневых инфекций злаковых. Обеспечение устойчивости овса *Avena sativa* к вызывающему выпревание грибу *Ophiobolus graminis* было приписано сильно флуоресцирующему «гликозиду корневых чехликов» (Turner, 1960). Это вещество частично охарактеризовано как пентациклический тритерпеновый гликозид — авенацин, голубая флуоресценция которого обусловлена присутствием остатка антраниловой кислоты (Burkhardt et al., 1964). Любопытно, что этот фунгитоксин в значительной степени инактивируется в результате ферментативного отщепления терминального пентозного сахарного остатка (рис. 9.1). Фер-

мент авенациназа, катализирующий этот гидролиз, продуцируется грибом *O. graminis* var. *avenae*, так что способность овса противостоять грибной инфекции зависит от этой ферментативной активности. Сходная система с другим тритерпеноидом — авенакозидом А, в которой происходит ферментативное удаление 26-го глюкозного остатка, функционирует, по-видимому, в листьях овса при заражении *Drechslera avenaceae* (Lüning, Schlösser, 1976). Другим примером нефенольного прогибитина является алкалоид берберин, который обеспечивает устойчивость корней *Mahonia trifoliata* к инвазии гриба *Phymatotrichum omnivorum* (Greathouse, Watkins, 1938).

Вышеуказанные тритерпеноидные и алкалоидные токсины локализируются, вероятно, в клеточных вакуолях листьев или корней. Другие прогибитины, наоборот, могут располагаться только в специальных участках поверхности листа, обеспечивая таким образом первую линию защиты против внедряющихся микроорганизмов. Так, сесквитерпеноидный лактон — партенолид — присутствует в двудольчатых железах на поверхности листьев и семян *Chrysanthemum parthenium*. Партенолид, видимо, играет важную роль в предотвращении заражения растений; он токсичен как для грамположительных бактерий, так и для нитчатых грибов (Blakeman, Atkinson, 1979). Это же верно для склареола и изосклареола — двух дитерпенов, локализующихся в листьях *Nicotiana glutinosa* (Baily et al., 1974). Эти вещества обнаружены в высоких концентрациях в каплях, различных под микроскопом, которые расположены на верхней поверхности листа. Они эффективно ингибируют рост гриба *in vitro*, возможно, потому, что являются структурными аналогами гиббереллинов и нарушают нормальное развитие гриба, например путем увеличения разветвленности гиф.

Подводя итог, отметим следующее: для некоторых растений доказано, что механизм их устойчивости к заболеваниям отчасти вызван присутствием в тканях преформированных фунгитоксинов, которые обеспечивают защиту от микробной инвазии. Эти токсины в основном представлены фенолами, но могут быть также тритерпеноидами и алкалоидами.

Другим классом преинфекционных веществ, которые, как полагают, обуславливают устойчивость растений к заболеваниям, являются ингибитины — метаболиты, содержание которых после заражения возрастает, что дает им возможность проявить свой токсический потенциал (Ingham, 1973). Существование этой группы веществ было постулировано после того, как заметили, что у многих растений вблизи места заражения накапливаются различные ароматические соединения, особенно производные кумарина. Одним из наиболее разительных примеров этому является картофель, зараженный гнилью (blight), в клубне которого

видна яркая зона с голубой флуоресценцией (рис. 9.2). Если клубень картофеля *Majestic* инокулировать с одного конца спорами *Phytophthora infestans*, инкубировать в течение 14 сут при 18°C и затем разрезать продольно, то он выглядит так, как показано на рис. 9.2. Зона с интенсивной голубой флуоресценцией появляется между инфицированной областью и здоровой тканью и представляет собой как бы защитную зону. Сопоставление фе-

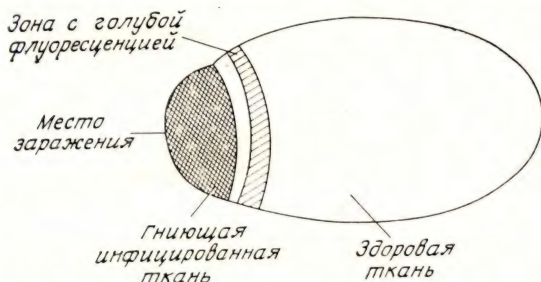


Рис. 9.2. Формирование ингибиторной зоны кумарина в картофеле, зараженном гнилью.

нольных компонентов в здоровой ткани и в зоне с голубой флуоресценцией показывает, что для второй зоны характерен более интенсивный синтез двух фенолов. Содержание одного из них,

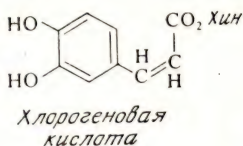
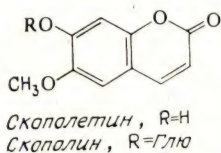


Рис. 9.3. Некоторые фенольные ингибитины. Хин — остаток хинной кислоты.

флуоресцирующего кумарина — скополина, увеличивается в 10—20 раз, в то время как уровень другого — хлорогеновой кислоты, обладающей более слабой флуоресценцией, возрастает в 2—3 раза (Hughes, Swain, 1960). Оба фенола — кумарин и хлорогеновая кислота (гидроксикоричная кислота) — обладают значительной токсичностью в отношении ряда микроорганизмов при испытаниях *in vitro* (Jurd et al., 1971).

Подобные изменения в содержании фенольных метаболитов (рис. 9.3) могут быть чистой случайностью. Не исключено, что более интенсивный синтез этих веществ не связан с устойчивостью к заболеванию, а просто является одним из симптомов заболевания. Отметим, что подобное увеличение содержания скополина, скополетина или хлорогеновой кислоты характерно

не только для картофеля, но и для других растений, например табака *Nicotiana tabacum* и сладкого картофеля *Ipomoea batatas*. Рост содержания пока еще не идентифицированных флуоресцирующих соединений коррелирует с устойчивостью к заболеванию у яблони, листья которой поражены вызывающим паршу *Venturia inaequalis* (Hunter et al., 1968). В этом случае обнаружены три вещества, ингибирующих прорастание конидий *V. inaequalis*. Эти соединения присутствуют в здоровых листьях, а в результате заражения их содержание возрастает до ингибирующего уровня. Было сделано допущение, что компоненты с голубой флуоресценцией являются производными гидроксикоричной кислоты некоего нового типа. Для повышения устойчивости яблонь к парше листья восприимчивых сортов были опрысканы рядом синтетических кислот (в частности, изобутил-*o*-кумаратом), что оказалось очень эффективно (Kirkham, Hunter, 1964). Однако, несмотря на этот успех, в предстоящих исследованиях необходимо выяснить, действительно ли вещества, содержание которых возрастает после заражения, играют существенную роль в защите растений.

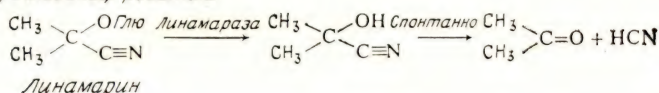
2. Постинфекционные вещества: постингибитины

В настоящее время общепринята концепция, согласно которой токсины, необходимые для защиты растений, хранятся в их тканях в неактивной форме. Она относится к токсинам, продуцируемым для отпугивания растительноядных (гл. 3), и к токсинам, служащим аллелопатическими агентами (гл. 8). Есть основания полагать, что ее можно применить к токсинам, обуславливающим устойчивость растений к заболеваниям. Такого типа токсины по классификации Ингхема (табл. 9.1) называют постингибитинами. Они присутствуют в здоровых тканях в виде неактивных гликозидов; переход в активное состояние происходит в результате ферментативного гидролиза или окисления токсина вслед за проникновением микроорганизма.

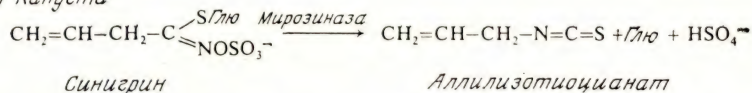
Простейший пример подобных токсинов представляют собой цианогенные глюкозиды, которые присутствуют в тканях в нетоксичной форме, но при их гидролизе специфичной β -глюкозидазой дают промежуточный цианогидрин, спонтанно распадающийся на альдегид или кетон и HCN (рис. 9.4). Синильная кислота защищает растение от заражения грибами. Освобождение цианида происходит, например, когда листья лядвенца рогатого (*Lotus corniculatus*) заселяют патогеном *Stemphylium loti* (Millar, Higgins, 1970). В этом примере патоген относительно толерантен к HCN и может быстро адаптироваться к цианиду. Он делает это с помощью фермента формамидгидролазы, который обезвреживает HCN путем превращения ее в формамид HCONH₂; поэтому в случае заражения *Stemphylium* образова-

ГИДРОЛИЗ

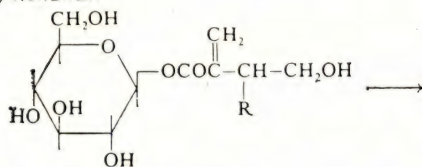
а) *Лядвенец рогатый*



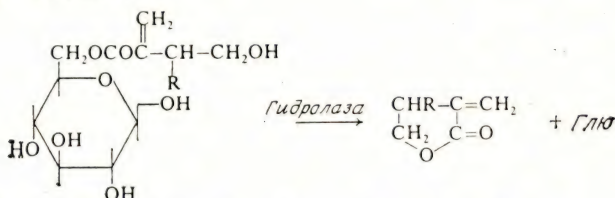
б) *Капуста*



в) *Тюльпан*



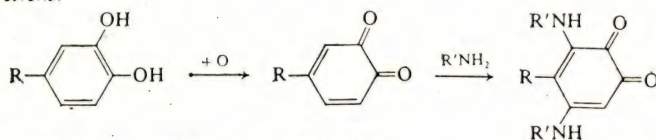
1-Тюльпозид A (R = H)
1-Тюльпозид B (R = OH)



6-Тюльпозид A (R = H) *Тюльпалин* A (R = H)
6-Тюльпозид B (R = OH) *Тюльпалин* B (R = OH)

ОКИСЛЕНИЕ

Яблоня



Дигидроксифенол, *o-Кинон*

R = CH₂CH₂COC₆H₄(OH)₂
(3-Гидроксифлоретин)

Рис. 9.4. Механизмы освобождения фунгитоксинов путем гидролиза или окисления.

ние HCN сравнительно неэффективно в предотвращении грибной инвазии. Уровень HCN в растении может быть настолько высок, что целый ряд грибов, обладающих потенциалом для нападения на лядвенца рогатого, не способны обеспечить себя

детоксицирующим ферментом и поэтому не поселяются в тканях этого растения.

Подобно цианогенным гликозидам, глюкозинолаты *Cruciferae* обеспечивают устойчивость диких и культурных видов *Brassica* к ложной мучнистой росе (Greenhalgh, Mitchell, 1976). В результате поражения тканей у этих видов высвобождаются значительные количества летучего масла — аллилизотиоцианата, образующегося при гидролизе глюкозида синигрина под действием мирозиназы (рис. 9.4). Аллилизотиоцианат, который является одним из основных компонентов запаха капусты и других крестоцветных, высокотоксичен для патогена, вызывающего ложную мучнистую росу, — *Peronospora parasitica*. Представление о том, что выделение изотиоцианата происходит в ответ на заражение растений ложной мучнистой росой, основано на двух наблюдениях. Во-первых, у культурного вида *Brassica oleracea* обнаружена корреляция между содержанием изотиоцианата и устойчивостью к заболеванию: так, например, содержание аллилизотиоцианата составляет 630 мкг/г сухого веса в устойчивом сорте и 450—21 мкг/г в восприимчивых сортах. Во-вторых, самый высокий процент (до 47%) устойчивых проростков был зарегистрирован в диких популяциях, имеющих наиболее высокий уровень этого летучего ароматического вещества. Очевидно, решающим фактором в утрате устойчивости к ложной мучнистой росе у современных сортов *Brassica* явилось избирательное размножение растений со слабым запахом.

Другим убедительным примером постингибитивных, играющих важную роль в обеспечении устойчивости растений к заболеваниям, являются 1-тулипозиды А и В. Эти два глюкозида присутствуют в молодых луковицах тюльпана и обеспечивают устойчивость к патогену *Fusarium oxysporum* в период их роста. Оба глюкозида сами по себе являются слабыми антибиотиками, но они способны превращаться в изомерные 6-тулипозиды А и В. Эти изомеры инертны, однако в результате их ферментативного гидролиза с последующей циклизацией образуются высокофунгитоксичные тулипалины А и В (рис. 9.4). Их активность, по-видимому, связана со способностью комплексоваться с SH-группами и подавлять ферментативную активность гриба (Beijersbergen, Lemmers, 1970). Между прочим, они аллергенны для человека, а тулипозид А и его продукты вызывают при продолжительной работе с луковицами тюльпана кожные заболевания. Значительный вклад тулипозидов А и В в устойчивость к заболеваниям, по-видимому, характерен для представителей сем. *Liliaceae*, поскольку эти глюкозиды были идентифицированы в 25% случаев из 200 рассмотренных видов. В основном они встречаются у *Tulipa*, а также у многих видов *Astroemeria* (Slob et al., 1975).

Роль фенолов как преинфекционных метаболитов уже обсуждалась в предыдущем разделе (с. 263). Возможно, некоторые из них могут также функционировать как постингибитины. Одним из механизмов повышения устойчивости к заболеваниям может быть окисление предсуществующих 3,4-дигидроксифенолов, которые появляются в результате гидролиза эфиров или глюкозидов (или присутствуют в связанной форме). Образующиеся после окисления *o*-хиноны (рис. 9.4), по-видимому, высокотоксичны. Более того, они способны конденсироваться с аминами, в том числе аминокислотами, с образованием еще более токсичных продуктов. Такой тип механизма обеспечивает устойчивость некоторых сортов яблонь к различным грибным патогенам. В этом случае предсуществующее вещество представляет собой флоридзин — β -глюкозид флоретина. После гидролиза флоридзина образующийся флоретин сначала окисляется до 3-гидроксифлоретина, а затем подвергается дальнейшему окислению до хинона в присутствии фермента фенолазы. Как именно осуществляются эти этапы, пока не выяснено. Очевидно, в устойчивых листьях фунгитоксичный *o*-хинон образуется только в том случае, когда внедряющийся микроорганизм повреждает клеточную мембрану, позволяя растительной фенолазе окислять естественные субстраты. Продукт этого окисления приостанавливает дальнейшее развитие гриба. Напротив, в восприимчивых сортах клеточное повреждение минимально, образование в листьях фунгитоксичного хинона подавляется и гриб беспрепятственно поражает ткани хозяина (Sijpesteijn, 1969). Пока еще не ясно, обеспечивает ли действительно такая система болезнеустойчивость у яблонь, поскольку Хантер (Hunter, 1975) обнаружил, что при поражении паршой (*Venturia inaequalis*) ни флоридзин, ни продукты его распада на устойчивость не влияют. Однако, для того чтобы однозначно ответить на этот вопрос, необходимы дополнительные прямые опыты, проведение которых сопряжено с определенными трудностями, поскольку рассматриваемые хиноны *in vivo* очень лабильны.

3. Постинфекционные вещества: фитоалексины

Концепция фитоалексинов

Концепция фитоалексинов, без сомнения, привела к развитию одного из главных направлений в патофизиологии растений за последние 15 лет и, вероятно, как ни одна другая идея, стимулировала изучение механизмов болезнеустойчивости.

В настоящее время биохимические аспекты антигрибных агентов исследованы достаточно подробно. В этой главе мы лишь кратко изложили их. Следует, однако, подчеркнуть, что

физиологические, ультраструктурные и патологические аспекты синтеза фитоалексинов изучены все еще недостаточно. И хотя сейчас уже общепризнано, что фитоалексины принимают участие в обеспечении болезнестойчивости растений, многие аспекты их образования и метаболизма *in vivo* еще не выяснены. Прежде чем обсуждать современное состояние дел в области изучения фитоалексинов, стоит восстановить основные положения теории, предложенной Мюллером и Бёргером в 1941 г. на основании исследований реакций различных сортов картофеля на вирулентные и невирулентные штаммы *Phytophthora*.

1. Фитоалексин представляет собой вещество, которое ингибирует развитие гриба в сверхчувствительных тканях и которое образуется и активируется только тогда, когда растение-хозяин входит в контакт с паразитом.

2. Защитная реакция происходит только в живых клетках.

3. Ингибирующий агент — это химическое вещество, продуцируемое клетками растения-хозяина.

4. Токсичность фитоалексина неспецифична по отношению к грибам; однако разные виды грибов обладают различной чувствительностью к нему.

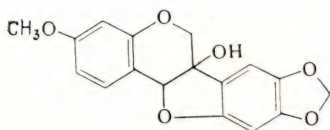
5. Основной ответ как устойчивых, так и восприимчивых клеток одинаков; устойчивые и восприимчивые растения различаются по скорости образования фитоалексинов.

6. Защитная реакция ограничена зараженной грибом тканью и ее непосредственным окружением.

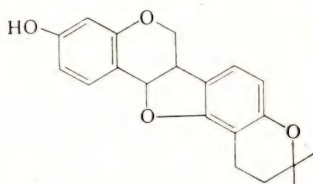
7. Устойчивое состояние не наследуется, оно развивается в результате грибной инфекции. Чувствительность клеток растения-хозяина, которая определяет скорость его реакции, специфически и генетически детерминирована.

Как уже отмечалось, теория фитоалексинов продолжала оставаться недоказанной в течение 20 лет, пока Круикшанк и Перрин. (Cruickshank, Perrin, 1960) не выделили и химически не охарактеризовали первый фитоалексин; это был пизатин — птерокарпановое производное, образующееся в стручках *Pisum sativum*, инокулированных конидиями гриба коричневой гнили *Monilinia fructicola*. Круикшанк и Перрин (Cruickshank, Perrin, 1964) показали, что пизатин удовлетворяет всем критериям теории Мюллера и Бёргера. Это вещество остается одним из наиболее исследованных фитоалексинов, известных на сегодняшний день. Позже было установлено, что другие бобовые, в частности *Phaseolus vulgaris*, продуцируют сходные птерокарпаны (например, фазеоллин) при инокуляции гриба. Анализом веществ, выделенных из больных растений других семейств, было показано, что образование фитоалексинов характерно для *Convolvulaceae* (ипомеамарон в зараженном сладком картофеле) и *Orchididaceae* (орцинол в клубнях орхидных). Затем были

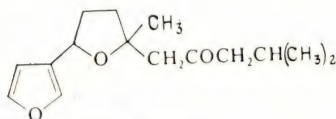
предприняты попытки идентификации веществ, образующихся в ответ на микробную инвазию во многих других культурных растениях. Оказалось, что ряд найденных химических структур удовлетворяет концепции фитоалексинов. В частности, при вза-



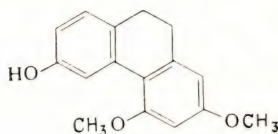
Пизатин
(*Pisum sativum*, Leguminosae)



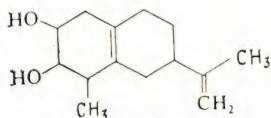
Фазаолин
(*Phaseolus vulgaris*, Leguminosae)



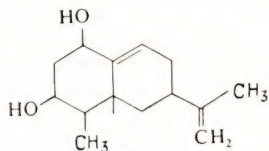
Ипомеамарон
(*Ipomoea batatas*, Convolvulaceae)



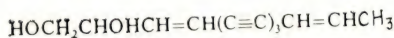
Орцинол
(*Orchis militaris*, Orchidaceae)



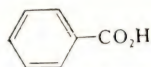
Ришитин
(*Solanum tuberosum*, Solanaceae)



Капсидиол
(*Capsicum frutescens*, Solanaceae)



Сафинол
(*Carthamus tinctoria*, Compositae)



Бензойная кислота
(*Malus pumila*, Rosaceae)

Рис. 9.5. Структуры характерных фитоалексинов высших растений.

имодействии картофель — гниль (blight), которое первоначально исследовали Мюллер и Бёргер, таким фитоалексином является сесквитерпеноид ришитин. Химические структуры типичных известных фитоалексинов приведены на рис. 9.5.

С тех пор как была предложена эта оригинальная гипотеза, наше знание фитоалексинов значительно расширилось, и, хотя большая часть известных фитоалексинов полностью соответст-

вует общей схеме, в отдельных случаях основные положения требуют оговорок. Теперь нам известно, что взаимоотношения растений и грибов гораздо сложнее, чем сначала представлялось, особенно потому, что некоторые грибы способны к метаболизму и детоксикации фитоалексинов. Возможность грибов паразитировать на отдельных растениях связана, по крайней мере отчасти, с их способностью определенным образом реагировать на фитоалексины, продуцируемые хозяином. Метаболизм фитоалексинов будет рассмотрен ниже. Прежде всего следует остановиться на факторах, индуцирующих фитоалексиновый ответ, и на структурных различиях среди фитоалексинов, а также обсудить их в таксономическом и эволюционном аспектах.

Факторы, индуцирующие фитоалексиновый ответ

Фитоалексинами можно считать такие вещества, которые индуцируются в здоровых тканях при инокулировании или инфицировании микроорганизмом. Разработана простая процедура

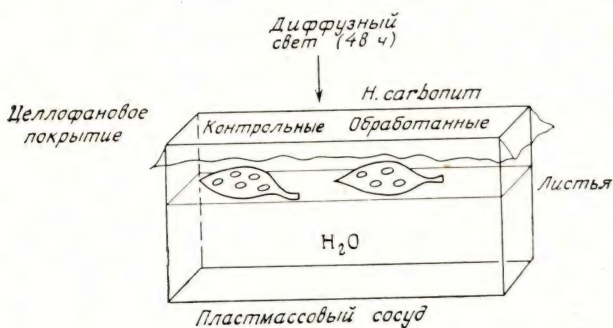


Рис. 9.6. Индукция фитоалексинов с помощью метода капельных диффузатов.

для тестирования фитоалексинового ответа — метод капельных диффузатов (рис. 9.6). Листья на свету помещают на воду и на верхнюю поверхность листа наносят капли суспензии спор непатогенного гриба (Higgins, Miller, 1968). Чтобы капли не растекались по всей поверхности листа, в них добавляют поверхностно-активное вещество, например твин-20. Одновременно ставят контроль, т. е. на поверхность других листьев наносят капли твина-20. Листья оставляют в таком положении на 48 ч и затем капли собирают. В случае положительного ответа в каплях обнаруживают большие количества фитоалексина почти без примесей других компонентов растения. Таким очень простым способом можно получить относительно чистые образцы фитоалексина, которые потом используют в дальнейших исследованиях.

В системе лист — капля спустя 1—2 ч грибные споры начинают прорастать и образующиеся ростовые трубки проникают в клетки хозяина. В ответ на это растение немедленно синтезирует фитоалексины *de novo*. Они обнаруживаются уже через несколько часов, а к 48—72 ч их содержание достигает максимума. Сами фитоалексины синтезируются внутри листа, но часть их «выталкивается» на поверхность и попадает в каплю с грибными спорами. Считают (Hargreaves et al., 1976a), что метод капельных диффузатов не дает полного представления об образующихся фитоалексинах, поскольку определенные вещества могут не диффундировать из листа в каплю. Однако экспериментальным путем показано, что в большинстве случаев как в листе, так и в каплях присутствуют одни и те же вещества, хотя при образовании более одного вещества могут происходить количественные перераспределения. При исследовании некоторых растений в опытах используют не листья, а стебель, гипокотиль или семена.

Для подтверждения синтеза фитоалексина капельные экстракты необходимо испытать на фунгитоксичность. Это удобно делать с помощью тонкослойной хроматографии (ТСХ, рис. 9.7), разделяя на пластинке в соответствующей системе растворителей два экстракта: раствор фитоалексина и водный контроль. После высушивания пластинку опрыскивают суспензией грибных спор (например, *Cladosporium herbarum*) и инкубируют 5 сут при 25—30°C. В течение этого времени гриб разрастается по всей пластинке, за исключением тех мест, где имеются фунгитоксичные зоны; эти участки проявляются в виде белых пятен на сером фоне. После разделения пластинку можно также опрыскивать разными диагностическими реагентами (например, в тесте на фенолы раствором диазотированного *n*-нитроанилина) для определения химической природы фитоалексина. Конечный этап исследования состоит в идентификации присутствующих веществ с использованием стандартных методов органической химии.

Чаще, чем в других случаях, воспроизводимо и с наиболее высоким выходом фитоалексины синтезируются при заражении

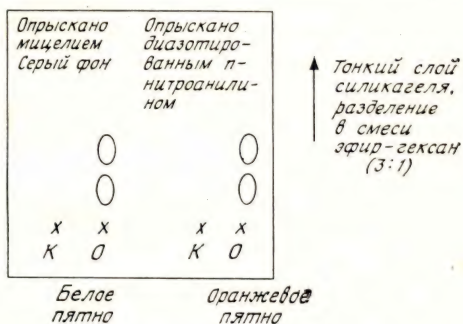


Рис. 9.7. Биоопределение и детектирование фитоалексинов в контрольных (к) и обработанных (о) каплях.

растений грибами. Образуются они и в результате бактериальной или вирусной инвазии (Deverall, 1972). Кроме того, фитоалексины синтезируются под влиянием абнотических факторов, в частности в условиях стресса, например под действием УФ-радиации, температурного шока, при поранении и обработке неорганическими солями (например, водным раствором хлорида ртути). Не исключено, что фитоалексины присутствуют в следовых количествах и в здоровых тканях, однако доказать это очень трудно, поскольку невозможно точно определить, является ли растение совершенно здоровым, или оно было подвергнуто стрессу.

Итак, фитоалексины — это антимикробные вещества, которые продуцируются растениями как часть общей восстановительной и защитной системы и синтез которых может запускаться под влиянием различных воздействий. С точки зрения болезнеустойчивости растений очень важно, что способность к синтезу фитоалексинов включает в себя способность продуцировать их быстро, в достаточном количестве, в нужном месте и в нужное время. Этот процесс индуцируется в растении при поражении грибами, и несомненно, что в качестве антигрибных агентов фитоалексины представляют интерес с экологической точки зрения.

Структурные различия среди фитоалексинов

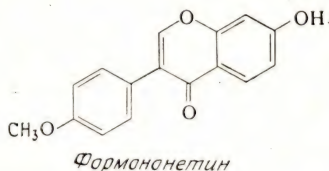
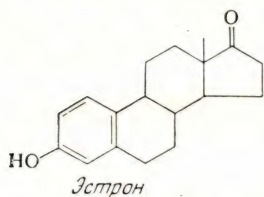
Некоторые разновидности химической структуры фитоалексинов представлены на рис. 9.5. Это типичные фитоалексины, образуемые шестью семействами растений. Очевидно, зависимость между химической структурой и фунгитоксичностью достаточно сложная, поскольку высокой токсичностью могут обладать совершенно различные по структуре вещества. Единственное общее свойство большинства, если не всех, фитоалексинов — это их растворимость в липидах. Даже у фенольных соединений (ср. маакиаин, орцинол, фазеоллин) большая часть полярных группировок замаскирована метильными группами или метилендиоксидными кольцами, благодаря чему эти вещества становятся липофильными. Это свойство является необходимым требованием для проявления токсичности веществ, предназначенных блокировать мембраны грибных клеток или влиять на их проницаемость.

Простейшим фитоалексином является бензойная кислота, которая образуется при заражении яблони *Nectria galligena* (Swinburne, 1973). Большинство других фитоалексинов имеет более сложное строение. Это изофлавоноиды (пизатин, фазеоллин), производные жирных кислот (сафинол, виерон) и терпеноидов (ришитин, ипомеамарон). Более подробные сведения о

строении большинства фитоалексинов можно найти в последних обзорах по сесквитерпеноидным стрессовым веществам Solanaceae (Stoessel et al., 1976) и изофлавоноидным фунгитоксинам Leguminosae (Van Etten, Puerpke, 1976; Harborne, Ingham, 1978).

Соотношение между структурой и фунгитоксичностью фитоалексинов было исследовано у растений одного семейства, а именно сем. Leguminosae (van Etten, 1976; Harborne, 1977).

ЭСТРОГЕНЫ



ФУНГИТОКСИНЫ

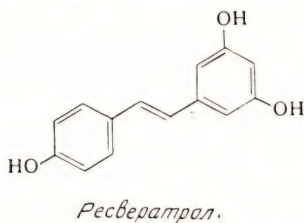
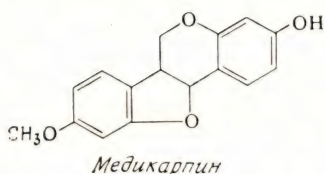


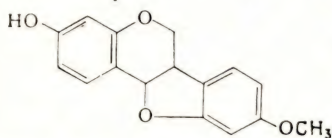
Рис. 9.8. Структурное сходство соединений, обладающих эстрогенной активностью и фунгитоксичностью.

Различные классы изофлавоноидов составляют серию веществ с возрастающей токсичностью: изофлавоны — изофлавононы — птерокарпаны — изофлаваны. Фунгитоксичность в некоторой степени зависит от природы и числа заместителей в каком-либо ароматическом кольце. Почти все исследованные бобовые продуцируют изофлавоноиды, тогда как представители родов *Arachis* и *Trifolium* (Ingham, 1976a) образуют фитоалексины другого класса — гидроксистильбены. Правда, структура последних (например, ресвератрола) весьма сходна со структурой изофлавоноидного скелета (рис. 9.8). Кроме того, обнаружена поразительная корреляция между фунгитоксичностью и эстрогенной активностью. Хорошо известно, что изофлавоны бобовых имеют слабые эстрогенные свойства (гл. 4). Одним из наиболее активных синтетических эстрогенов является восстановленный гидроксистильбен — диэтилстильбэстрол. Как отмечалось выше, фунгитоксичностью обладают оба класса — и изофлавоноиды, и

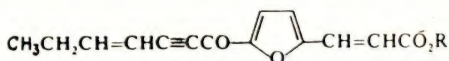
стильбены. Это указывает на то, что антигрибная активность у бобовых может быть связана с образованием молекулы, имитирующей стероид. В результате такого образования может нарушаться либо стероидный обмен гриба, либо проницаемость мембран его клеток.

Таксономический и эволюционный аспекты

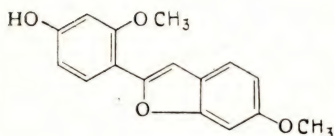
С таксономической точки зрения представляет интерес тот факт, что тип фитоалексина, индуцируемого в ответ на грибную инфекцию, специфичен для данного семейства, т. е. каждое рас-



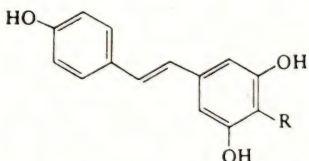
Общий тип: птерокарпан
медикарпин (широко распространенный)



Редкий тип: фураноацетилен
виероновая кислота, R=H
виерон, R=CH₃
Эпоксид виерона
(конские бобы *Vicia*), R=CH₃



Редкий тип: бензофуран,
вигнафуран (вигна *Vigna*)



Редкий тип: гидроксистильтбен,
R=H и R=изопентенил (земля-
ной орех *Arachis*)

Рис. 9.9. Структурные вариации фитоалексинов бобовых.

тительное семейство продуцирует фитоалексиновые молекулы своего собственного типа (табл. 9.2). Далее, тип продуцируемого соединения обычно тесно связан со вторичными метаболитами, характерными для данного семейства. Так, Compositae образуют полиацетилены, Solanaceae — сесквитерпеноиды, Umbelliferae — фуранокумарины и так далее. Недавнее сообщение Джонсона и др. (Johnson et al., 1976) о бетавульгарине (2'-гидрокси-5-метокси-6,7-метилendioксиизофлавоне) как о фитоалексине сахарной свеклы (Chenopodiaceae) представляет собой исключение, поскольку у растений сем. Chenopodiaceae, куда входит свекла, до сих пор изофлавоны не обнаруживали.

Таблица 9.2. Типы фитоалексинов, образующихся у различных семейств растений

Семейство	Тип фитоалексина	Изученные роды	Пример ¹
Amaryllidaceae	Флаван	<i>Narcissus</i>	7-Гидроксифлаван нарцисса желтого <i>N. pseudonarcissus</i>
Chenopodiaceae	Изофлаваноид	<i>Beta</i>	Бетаульгарин сахарной свеклы <i>B. vulgaris</i>
Compositae	Полиацетилен	<i>Carthamus, Dahlia</i>	Сафинол сафлора красильного <i>C. tinctoria</i>
Convolvulaceae	Сесквитерпеновый фуранолактон	<i>Ipomoea</i>	Ипомеамарон сладкого картофеля <i>I. batatas</i>
Euphorbiaceae	Дитерпен	<i>Ricinus</i>	Касбен клещевины <i>R. communis</i>
Gramineae	»	<i>Oriza</i>	Момилактон А риса <i>O. sativa</i>
Leguminosae	Изофлаваноиды ²	Многие	Пизатин гороха <i>Pisum sativum</i>
Linaceae	Фенилпропаноид	<i>Linum</i>	Кониферилловый спирт льна <i>L. usitatissimum</i>
Malvaceae	Терпеноидный полифенол	<i>Gossypium</i>	Госсипол хлопчатника <i>G. barbadense</i>
Moraceae	Бензофуран	<i>Morus</i>	Морацин С шелковицы <i>M. alba</i>
Orchidaceae	Гидроксифенантрен	<i>Loroglossum</i> <i>Orchis</i>	Орцинол ятрышника <i>O. militaris</i>
Rosaceae	Бензойные кислоты	<i>Malus, Prunus</i>	Бензойная кислота яблони <i>M. pumila</i>
Solanaceae	Оксигенированные сесквитерпены	<i>Capsicum, Datura, Lycopersicon, Nicotiana, Solanum</i>	Ришитин картофеля <i>S. tuberosum</i>
Umbelliferae	Изокумарины ³	<i>Daucus</i>	6-Метоксимеллен моркови <i>D. carota</i>
Vitaceae	Гидроксистильбен	<i>Vitis</i>	Ресвератрол винограда <i>V. vinifera</i>

¹ Источники данных можно найти у Ингхема (Ingham, 1972) и у Харборна и Ингхема (Harborne, Ingham, 1978).

² Другие типы встречаются реже, например ацетилены у *Vicia*, гидроксистильбены у *Arachis* и *Trifolium*, бензофураны у *Vigna* (см. текст).

³ Имеются доказательства, что фуранокумарины действуют как фитоалексины у некоторых *Umbelliferae*, например ксантоксин у пастернака полевого (*Pastinaca sativa*) и псорален у петрушки (*Petroselinum crispum*).

Единственным семейством, способным продуцировать фитоалексины нескольких различных типов, является Leguminosae (рис. 9.9). Ярким примером является представитель этого се-

мейства *Vicia faba*, который при заражении *Botrytis cinerea* синтезирует виерон, и два родственных ему фураноацетилена (рис. 9.9) (Hargreaves et al., 1976b).

В последних работах показано, что *V. faba* продуцирует также в следовых количествах медикарпин (птерокарпан). Синтез медикарпина можно рассматривать как «примитивный» ответ представителей этого семейства, который впоследствии заменялся синтезом фураноацетиленов. Другой новый тип фитоалексина, а именно 2-арилбензофуран, или вигнафуран (Preston et al., 1975), был найден в листьях вигны *Vigna unguiculata*, однако структура вигнафурана имеет большое сходство с изофлавоноидными фитоалексинами, и, вероятно, они происходят от общего интермедиата.

Исследования фитоалексинов бобовых в нашей лаборатории показали, что индуцируемые факторы болезнеустойчивости растений могут

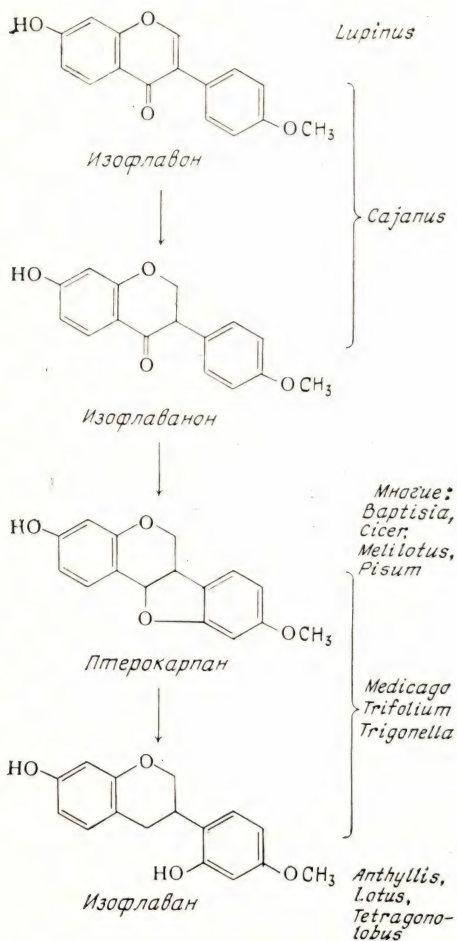


Рис. 9.10. Филогенетическая последовательность фитоалексинов.

иметь значение для таксономии. Образующиеся фитоалексины можно охарактеризовать на уровнях видов, родов, триб. Например, у растений рода *Trigonella* обнаружено шесть различных типов фитоалексинов, которые коррелируют с их морфологическими и биохимическими свойствами (Ingham, Harborne, 1976).

Таблица 9.3. Типы фитоалексинов, образующихся у некоторых бобовых

Триба ¹	Изученный род	Присутствие или отсутствие			
		изофла- вона/изо- флавонона	птеро- карпана	изофла- вана	соедине- ний других типов
Podalyrieae	<i>Baptista</i>	—	+	—	—
	<i>Thermopsis</i>	—	+	—	—
Cajaneae	<i>Cajanus</i>	+	—	—	—
Phaseole	<i>Phaseolus</i>	+	+	+	—
	<i>Vigna</i>	+	+	+	Бензо- фуран
Cicereae	<i>Cicer</i>	—	+	—	—
Vicieae	<i>Lathyrus</i>	—	+	—	—
	<i>Lens</i>	—	+	—	Ацетилен
	<i>Pisum</i>	—	+	—	—
	<i>Vicia</i>	—	(+)	—	Ацетилен
Trifolieae	<i>Medicago</i>	—	+	+	—
	<i>Melilotus</i>	—	+	—	—
	<i>Trifolium</i>	—	+	+	Стиль- бены
	<i>Trigonella</i>	—	+	+	—
Loteae	<i>Anthyllis</i>	—	—	+	—
	<i>Lotus</i>	—	—	+	—
	<i>Tetragonopobus</i>	—	—	+	—
Hedysareae	<i>Onobrychis</i>	—	+	+	—
Stylosantheae	<i>Arachis</i>	—	—	—	Стиль- бены

¹ По Хатчинсону (см. Harborne et al., 1971).

Интересная дихотомия в типах фитоалексинов выявлена на уровне триб у Vicieae. В то время как представители *Vicia* и *Lens* образуют фураноацетилены (виерон), виды *Lathyrus* и *Pisum* продуцируют птерокарпан (пизатин). Тот факт, что нут бараний (*Cirer arietinum*), некогда включенный в эту трибу, не синтезирует ни одного из указанных фитоалексинов, подтверждает современное таксономическое заключение, основанное на данных морфологии и серологии, согласно которому род *Cirer* представляет собой отдельную трибу (Robeson et al., 1980).

Краткая сводка современной информации о распределении различных фитоалексинов у Leguminosae в соответствии с классификацией триб представлена в табл. 9.3. Результаты явно коррелируют с таксономией растений, так как в различных трибах обнаружены различные типы фитоалексинов. Поскольку различные структурные типы фитоалексинов можно объединить в серии, составленные по принципу общности биосинтетических путей или роста фунгитоксичности (рис. 9.10), данные табл. 9.3

представляют также эволюционный интерес. Из них следует, что в процессе коэволюции растений и грибных паразитов образуются все более и более совершенные фитоалексины, защищающие растения от грибной инвазии.

Метаболизм фитоалексинов

В то время как растения в процессе естественного отбора образуют все более эффективные фитоалексины, у грибов развиваются механизмы детоксикации, с помощью которых они инактивируют эти антимикробные агенты. Существует много данных, свидетельствующих о том, что эти вещества в дальнейшем метаболизируются, главным образом патогенными грибами, до компонентов с пониженной фунгитоксичностью. В случае изо-

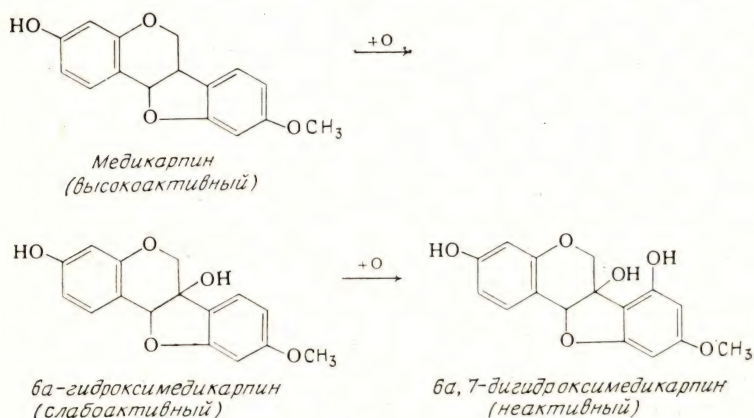


Рис. 9.11. Метаболизм медикарпина у *Botrytis* и *Collectotrichum*.

флавоноидов подобная детоксикация имеет решающее значение для патогенности грибов. Непатогенные грибы также располагают ферментативным аппаратом для детоксикации.

Установлен ряд механизмов детоксикации. Для изофлавоноидов двумя важными этапами этих механизмов являются гидроксилирование ядра и деметилирование метоксильных групп. В результате того и другого процесса понижается растворимость фитоалексинов в липидах и повышается их растворимость в воде. Продукты этих реакций подвергаются окислительной деградации по хорошо известному пути разрыва ароматических колец (Towers, 1964) с образованием в конечном итоге CO_2 . Первые этапы метаболизма медикарпина, фитоалексина донника, в клетках *Botrytis cinerea* показаны на рис. 9.11 (Ingham, 1976). Тогда как исходная активность медикарпина, определяемая по

влиянию на рост мицелия *Helminthosporium carbonum*, составляет $ED_{50}=25$ мкг/мл, активность образуемого грибом при гидроксировании продукта (6а-гидроксимедикарпина) незначительна: $ED_{50}=100$ мкг/мл. В результате второго окисления, которое осуществляет *Colletotrichum coffeanum*, а не *Botrytis*, образуется 6а,7-дигидроксимедикарпин (рис. 9.11), вообще не обладающий антигрибной активностью.

Для выживания гриба, очевидно, критическим является время, в течение которого образуются инактивирующие ферменты. Не представляет труда показать конечные превращения многих фитоалексинов в культуре клеток, однако вопрос о том, происходят ли они *in vivo*, когда гриб проникает в клетки хозяина, остается открытым. Пока не решится окончательно исход — устойчивость или восприимчивость, взаимодействие между хозяином и паразитом на биохимическом уровне можно охарактеризовать как динамическое равновесие. Имеющиеся в настоящее время данные об этом взаимодействии очень ограничены. Чтобы понять его на биохимическом уровне, необходимы дальнейшие исследования.

Индукция синтеза фитоалексинов

Биохимические механизмы, с помощью которых синтез фитоалексинов индуцируется грибом в растении-хозяине, всегда привлекали внимание исследователей. Факторы грибного происхождения, которые вызывают ответ (англ. *elicit*) растения на инвазию, называли элиситорами. Эти факторы лишь частично охарактеризованы химически, но, по-видимому, все они принадлежат либо к белкам, либо к гликопротеинам, либо к полисахаридам [обычно $\beta(1\rightarrow3)$ -глюканы]. Некоторые из наиболее полно охарактеризованных элиситоров высокоэффективны и стимулируют синтез фитоалексинов у хозяина в концентрации 10^{-9} М, т. е. в концентрации, характерной для эндогенных гормонов растений (Albersheim, Valent, 1978).

Местом синтеза глюкановых элиситоров, по-видимому, являются клеточные стенки гриба. Возможно, элиситор выходит в инфекционную каплю лишь после взаимодействия некоего метаболита выделений растения-хозяина с грибом. Предполагают, что на более поздней стадии взаимодействия участвует рецепторный участок в клетке растения, в котором элиситор способен запускать синтез фитоалексина. Механизм индукции осложняется тем обстоятельством, что синтез фитоалексина может происходить в отсутствие потенциального патогена, например под действием солей ртути (с. 278). На основании этого факта было постулировано существование в растении одного или нескольких конститутивных элиситоров, отличных от элиситоров грибного происхождения (Hargreaves, 1979).

Элиситоры, описанные до сих пор, не обладают специфичностью в том отношении, что они могут быть получены как от совместимых, так и от несовместимых рас данного гриба. Их образование не коррелирует также со сверхчувствительным ответом, который является признаком истинной устойчивости. Индукция фитоалексина паразитами растений на определенной стадии включает феномен узнавания, и не исключено, что медиаторами во взаимодействиях, связанных с устойчивостью, служат более специфичные элиситоры, по-видимому имеющие природу лектина (Sequeira, 1980).

Мысль о том, что элиситоры должны быть непременно макромолекулами с высокой специфичностью, была отвергнута недавним сообщением о том, что две ненасыщенные жирные кислоты с длинной цепью, эйкозопентаеновая и арахидоновая, присутствующие в экстракте гриба *Phytophthora infestans*, способны вызывать гибель клеток и синтез фитоалексинов в тканях клубней картофеля (Bostock et al., 1981). Это открытие является неожиданностью, поскольку известно, что в живых клетках жирные кислоты обычно безвредны. Действительно, в тканях животных арахидоновая кислота представляет собой незаменимую жирную кислоту, связанную с активностью витамина F. Однако присутствие эйкозопентаеновой и арахидоновой кислот характерно для оомицетов, к которым принадлежит группа *Phytophthora*. Другие родственные им жирные кислоты, испытанные на элиситорную активность, дали отрицательный ответ. Поскольку эти две кислоты не являются нормальными метаболитами высших растений, их эффективность в индукции синтеза фитоалексинов может быть обусловлена тем, что они являются «чужеродными веществами» по отношению к картофелю.

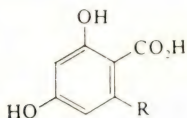
III. Фитотоксины и болезни растений

1. Концепция патотоксина

Все химические вещества, обсуждавшиеся до сих пор, — это продукты высших растений, которые или присутствуют в тканях хозяина постоянно, или индуцируются инвазией микроорганизма. Патогенный микроорганизм способен обосноваться в клетках хозяина, и, если это произошло, он начинает продуцировать свои собственные вторичные метаболиты, которые, как правило, ответственны за симптомы заболевания растения-хозяина. Именно их вредное влияние на рост и метаболизм растения в конце концов ведет к его гибели. Образование и судьба этих метаболитов тесно связаны с восприимчивостью высших растений к заболеванию, которая возникает при первом же нарушении биохимического барьера устойчивости. Синтез вторичных метаболитов

микроорганизма, называемых патотоксинами, и является выражением его вирулентности.

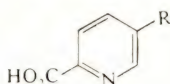
К настоящему времени охарактеризовано значительное число грибных и бактериальных патотоксинов (Wood et al., 1972). Среди них имеются и низко-, и высокомолекулярные вещества.



Токсины *Ceratocystis*

$R = \text{CH}_2\text{COCH}_3, \text{CHONCOCH}_3$
и COCOCH_3

(Голландская болезнь язв)

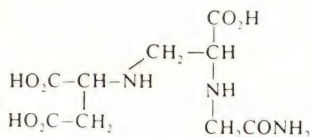


Пикотиновая кислота, $R = \text{H}$

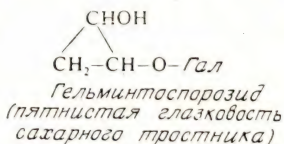
(*Pyricularia oryzae*, пирикулярриоз риса)

Фузариновая кислота,

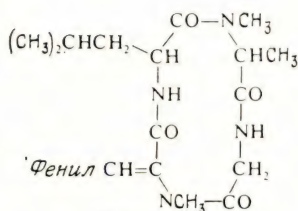
$R = n\text{-бутил}$ (*Fusarium oxysporum*,
вилт томата)



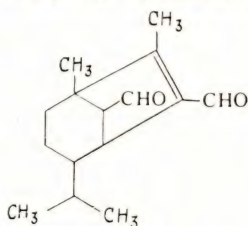
Ликопаразмин
(вилт томата)



Гельминтоспорин
(пятнистая глазковость
сахарного тростника)



Тенноксин
(*Alternaria tenuis*,
хлороз хлопчатника)



Гельминтоспораль
(*Helminthosporium sativum*,
некротизация злаков)

Рис. 9.12. Характерные низкомолекулярные патотоксины, продуцируемые патогенами-грибами.

Низкомолекулярные патотоксины влияют на рост или служат причиной болезни, называемой «вилт» (завядание). Высокомолекулярные вещества включают пептиды, вызывающие некрозы растений, а также ферменты, которые участвуют в мацерации тканей (разъединении клеток) растения-хозяина. Как низко-, так и высокомолекулярные вещества могут образовываться одним и тем же организмом. Например, голландская болезнь язв, ко-

торая распространяется короедом *Scolytus*, обусловлена грибом *Ceratocystis ulmi*. Его токсины вызывают некротические поражения листьев, а также их завядание. Они представлены двумя типами: 1) смесью гликопротеинов и 2) набором трех низкомолекулярных фенольных метаболитов, структура которых представлена на рис. 9.12 (Claydon et al., 1974).

Простая гипотеза о непосредственной связи микробных токсинов с симптомами заболевания растения имеет пока что слабое экспериментальное подтверждение. К симптомам, которые могут быть непосредственно вызваны действием токсинов, относятся хлороз, ненормальности роста, некроз и завядание. Хлороз, или деструкция хлоропластов, и, как следствие, потеря зеленого цвета листа может быть обусловлен простым накоплением аммиака в тканях. Например, токсин возбудителя рябухи табака — бактерии *Pseudomonas tabaci* — представляет собой небольшой пептид, который, вероятно, оказывает свое действие, нарушая функционирование глутаминсинтетазы. Это ключевой фермент азотного обмена; если его активность подавлена, то аммиак, образующийся при восстановлении нитрата, не может взаимодействовать с глутаминовой кислотой и в результате накапливается, приводя к губительным последствиям (Sinden, Durbin, 1968).

Ненормальности роста являются хорошо известными симптомами заболевания растений. В большинстве случаев они обусловлены чрезмерным синтезом ростовых гормонов. При заражении риса грибом *Gibberella fujikuroi* наблюдается удлинение междоузлий, что вызвано синтезом больших количеств гиббереллинов, образуемых грибом сразу же после заражения растения. Обнаружение способности этого гриба синтезировать гиббереллины сыграло важную роль в физиологии растений 50-х годов и привело к признанию этих веществ в качестве гормонов высших растений. Синтез гормонов был также зарегистрирован при заболевании растений гороха (возбудитель — *Corynebacterium fascians*), при котором появляются фасциации благодаря тому, что возбудитель синтезирует цитокинин — N⁶-(Δ²-изопентенил)аденин. Образование фасциаций может быть вызвано искусственно — обработкой здоровых растений кинетином. Наконец, ауксин (индолилуксусная кислота), образуемый *Agrobacterium tumefaciens*, в очень больших количествах вызывает опухоли корончатого галла (корневого рака) в тканях растений (Durbin, 1972).

Другим общим симптомом заболевания растений является некроз, для которого характерно появление в тканях листа темноокрашенных поврежденных участков, сухих, кожистых и очень хрупких. Такие повреждения являются результатом сложных биохимических изменений в тканях, однако первым толч-

ком может послужить простое блокирование первичного метаболизма. При поражении побегов яблонь бактерией *Erwinia amylovora* выделяется аммиак, токсическое действие которого проявляется в виде некрозов на побегах (Lovrekovich et al., 1970).

Наконец, отмеченный выше четвертый симптом (завядание, или вилт) обычно рассматривается как результат образования внедряющимся организмом полисахаридных смол, которые закупоривают ксилемную ткань, ограничивая таким образом потребление растением воды. Имеются, однако, указания на то, что механизм завядания в действительности гораздо сложнее, и в некоторых случаях токсин оказывает прямое действие на водный стресс, например путем влияния на гормональный контроль устьичного аппарата листьев. Ряд веществ, под действием которых происходит завядание, более детально рассмотрен в следующем разделе.

2. Патотоксины на основе пиридина

Заболевание вилт обычно вызывается разнообразными бактериями, которые поражают такие растения, как хлопчатник, горох, бананы и томаты. Симптомы вилта поразительно схожи у всех этих растений-хозяев и проявляются в виде завядания листьев и побегов вследствие недостаточного поступления воды через ксилему. Высыхание листьев может оказаться настолько серьезным, что приведет к гибели растения. Драматические последствия вилта слишком хорошо известны тем, кто был свидетелем гибели вязов в Англии за последнее десятилетие. Причиной их гибели послужило феноменальное распространение вирулентных штаммов бактерий, вызывающих голландскую болезнь вязов. С биохимической точки зрения наиболее полно изучено влияние *Fusarium oxysporum* на культурные томаты.

В культурах *Fusarium* обнаружены два низкомолекулярных токсина, которые отнесены к агентам, вызывающим вилт у томатов. Это небольшой полипептид — ликомаразмин и производное пиридина — фузариновая кислота (5-*n*-бутилпиколиновая кислота) (рис. 9.12). Роль ликомаразмина в патогенезе пока полностью не выяснена, поскольку, несмотря на то что это вещество легко образуется в культурах гриба, обнаружить его непосредственно в зараженных растениях не удается. Не исключено, что это обусловлено его нестабильностью в растворе. Интересной особенностью, связанной с механизмом действия данных патотоксинов, является, по-видимому, их способность хелатировать металлы. Первый токсин обладает сильными хелатирующими свойствами, и его транслокация и функционирование, очевидно, происходит в форме водорастворимого комплекса, который он образует с железом. Активность фузариновой кислоты

также обеспечивается связыванием с ионами металлов, поскольку ее образование, по крайней мере в культуре клеток гриба, зависит от присутствия в среде цинка: при его недостатке синтез фузариновой кислоты подавляется.

Роль фузариновой кислоты в заболевании растений вилтом выяснена достаточно хорошо. Эта кислота была обнаружена в растениях после инфицирования, причем она присутствовала в гораздо больших концентрациях в растениях, зараженных вирулентными штаммами гриба, чем в тех, которые были заражены невирулентными штаммами. Вирулентный штамм *Fusarium* продуцирует до 80 мг/л фузариновой кислоты в культуре *in vitro* и 100 мкг/л в расчете на объем сырой ткани слабо зараженных растений томата. В ходе коэволюции *Fusarium* и томатов у некоторых сортов томатов появилась устойчивость к этому грибу. По-видимому, это объясняется тем, что у этих сортов фузариновая кислота связывается с глицином с образованием неактивного конъюгата. У восприимчивых сортов также возможна конъюгация, правда при этом связывается только от 5 до 10% токсина, тогда как у устойчивых сортов таким путем связывается до 25% токсина. По-видимому, степень конъюгаций у последних достаточна для защиты растений от вилта.

Фузариновая кислота была обнаружена помимо томатов в других растениях (хлопчатник, лен, бананы) после инокуляции патогенов, вызывающих вилт. Она, по-видимому, достаточно широко продуцируется видами *Fusarium*. Сопоставление фузариновой кислоты с рядом синтетических производных пиридина показало, что для проявления токсичности необходимо наличие карбоксильной группы в α -положении к азоту. Алифатическая боковая цепь, в β -положении также важна, поскольку ее присутствие улучшает растворимость токсина в водной среде (Kern, 1972). Вместе с тем для проявления токсичности боковая цепь *per se* вовсе не обязательна, поскольку родственное соединение, пиколиновая кислота, в которой ее нет, способна вызывать некрозы у риса. Она является основным токсином гриба *Pyricularia oryzae*, вызывающего важное для сельскохозяйственной практики заболевание — пирикулярриоз риса.

Пиколиновая кислота, подобно фузариновой, является хелатирующим металлы агентом, и при пирикулярриозе риса она связывает жизненно необходимые для тканей растений ионы железа и меди; ее токсическое действие можно снять, если обеспечить растения ионами этих металлов. Пиколиновая кислота обезвреживается растением-хозяином в результате превращения в сложный метиловый эфир или в N-метиловый эфир, причем показано, что устойчивые сорта риса обладают более высокой способностью к детоксикации, чем восприимчивые. Патогенность *Pyricularia* для риса отчасти обусловлена синтезом второго ток-

сина — пирикулярина $C_{18}H_{14}N_2O_3$, пока еще недостаточно охарактеризованного вещества. Интересно, что пирикулярин токсичен для конидий паразита и способен предотвращать прорастание спор при концентрации 0,25 ч. на млн. Его ингибиторный эффект *in vivo* не реализуется благодаря тому обстоятельству, что он присутствует в грибе в форме нетоксичного для гриба комплекса с белком, который, однако, высокотоксичен для растения-хозяина. Токсичность пирикулярина для растений риса чрезвычайно высока: для образований на листьях повреждений после его инъекции достаточно всего 0,5 нг токсина.

Помимо токсичных фенолов, образующихся при голландской болезни язвов, и пиридиновых α -карбоксильных кислот при вилте томатов и пирикуляриозе риса, описан целый ряд других низкомолекулярных токсинов, вызывающих заболевания растений. Среди них — ряд циклических пептидов (например, тентоксин *Alternaria*), некоторые нафтохиноны и многие терпеноиды, из которых одним из простейших является гельминтоспораль из *Helminthosporium sativum* (рис. 9.12). Два фитотоксина, гельминтоспорозид и эпоксиантарная кислота, заслуживают особого внимания, поскольку они выделяются среди прочих по своей специфичности. Считали, что гельминтоспорозид представляет собой 2-гидроксициклопропил- α -галактозид (рис. 9.12), но в результате последних исследований оказалось, что он имеет более сложную структуру: в нем присутствуют четыре остатка галактозы и большая агликоновая часть. Это весьма селективный токсин, который обуславливает симптомы глазковой пятнистости сахарного тростника, зараженного *Helminthosporium sacchari*. При заражении путем инъекции листьев восприимчивых растений он вызывает характерную красновато-коричневую полосатость (gunners) (Strobel, 1974). Особый интерес представляет специфический механизм действия токсина: по-видимому, в восприимчивых, но не в устойчивых сортах он связывается с каким-то белком. Устойчивые клоны сахарного тростника также содержат подобный белок, и у них тоже может происходить связывание, но только при условии предварительной обработки этого белка детергентом. Очевидно, различия между устойчивостью и восприимчивостью у этого растения объясняются доступностью или недоступностью особого участка специфического связывания у индивидуального белка хозяина.

В отличие от гельминтоспорозида эпоксиантарная кислота характеризуется неспецифичностью своего токсического действия. В качестве токсина это вещество открыли случайно, когда обнаружили, что при заражении *Rhizopus* кожуры миндаля накапливается одна из стандартных кислот цикла Кребса — фумаровая кислота. При этом грибном заболевании плодов листья деревьев *Prunus dulcis* загнивают и побеги погибают.

Поскольку из пораженных листьев была выделена в больших количествах фумаровая кислота, напрашивался вывод, что именно она вызывает загнивание листьев. Кроме того, было показано, что симптомы заболевания появляются при нанесении этого вещества на здоровые деревья. Мысль о том, что причиной заболевания миндаля является фумаровая кислота — нормальный метаболит растений, казалась маловероятной, поскольку эта кислота накапливается в тканях высших растений, особенно в

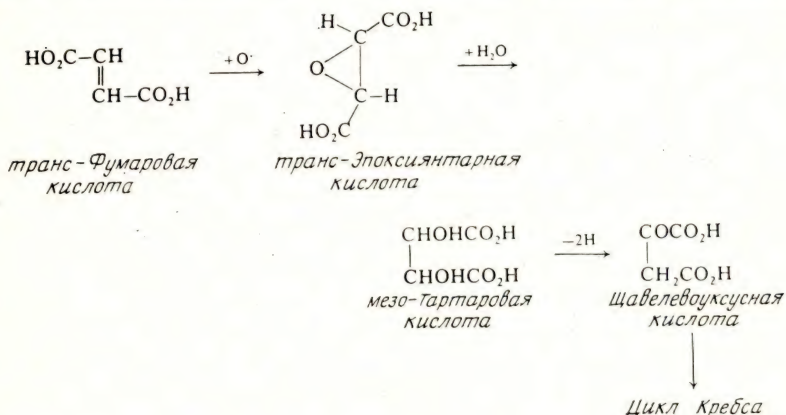


Рис. 9.13. Метаболизм фумаровой кислоты, в ходе которого образуется эпоксиянтарная кислота, обладающая токсическими свойствами.

плодах, без каких-либо видимых вредных последствий. Действительно, дальнейшие исследования показали, что токсином является не фумаровая, а эпоксиянтарная кислота, образующаяся из нее в ходе последующего метаболизма. Путь этого метаболизма показан на рис. 9.13.

По-видимому, эпоксиянтарная кислота действует как токсин следующим образом. Первоначально гриб вызывает синтез и накопление фумаровой кислоты в мезокарпе растения-хозяина. Затем эта кислота транспортируется в листья и побеги, и лишь при ее последующем метаболизме образуется и накапливается в достаточных (для появления наблюдаемых симптомов заболевания) количествах токсичный интермедиат (Mirocha, 1972). Следующий этап — превращение токсина путем гидролитического расщепления в тартаровую кислоту, которая через оксалоацетат вступает в цикл Кребса (рис. 9.13). Таким образом, в этом случае заболевание обусловлено в основном тем, что в растении-хозяине при избытке нормального метаболита происходит модификация дыхательного пути и один из интермедиатов этого модифицирующего пути вызывает поражение ткани.

3. Высокомолекулярные токсины

В то время как структуры многих простейших патотоксинов были полностью установлены благодаря совершенным методам современной органической химии, химические исследования высокомолекулярных токсинов, образуемых бактериями и грибами, были менее успешными. Это связано с тем, что макромолекулярные токсины, как правило, высокоактивны при низких концентрациях и поэтому при заболевании они образуются лишь в небольших количествах. Кроме того, эти токсины, по-видимому, очень лабильны и быстро теряют активность в процессе очистки. Это относится к викторину, селективному патотоксину *Helminthosporium victoriae*, который поражает растения овса.

Викторин представляет особый интерес благодаря тому, что он является наиболее мощным и селективным токсином, известным в настоящее время. Его потенциальная токсичность иллюстрируется таким фактом: неочищенный культуральный фильтрат *H. victoriae*, содержащий викторин, перестает вызывать симптомы заболевания на восприимчивых растениях овса только при разведении 1:10⁶, тогда как для устойчивого сорта это разведение равно 1:25. Селективность определяется отношением разведения, при котором еще наблюдаются симптомы заболевания для восприимчивых сортов, к соответствующему разведению для устойчивых растений. Для викторина эта величина составляет 400 000. Другие подобные высокомолекулярные токсины были выделены из больных тканей кукурузы, сорго и гороха; их селективность лежит в пределах 25—300. Викторин в силу своей удивительной избирательной токсичности по отношению к злаковым растениям представляет собой уникальное соединение. В химических исследованиях показано, что этот полипептид имеет несколько активных форм, одна из которых характеризуется изоэлектрической точкой при pH 10 (Luke, Gracen, 1972). Его токсичность на начальных этапах заражения, по-видимому, связана с нарушением клеточной проницаемости (Wheeler, Luke, 1963). Поразительная биологическая сила викторина должна побуждать исследователей к дальнейшим работам по выяснению его химического строения.

Любое описание биохимических последствий влияния патогенных микроорганизмов на высшие растения будет неполным без упоминания роли микробных ферментов в разрыве клеточных стенок и разрушении тканей хозяина вслед за инфицированием. Эта область — деградация клеточных стенок высшего растения паразитом — была широко исследована, в частности Вудом и его студентами (Wood, 1967; Wood et al., 1972; Friend, Threlfall, 1976). Ферменты деградации клеточной стенки были наиболее полно изучены на примере мягких гнилей запасующих

тканей таких растений, как картофель, морковь и плоды цитрусовых. Причиной этих заболеваний являются микроорганизмы *Botrytis cinerea*, *Rhizoctonia solani*, *Sclerotinia fructigena* и различные виды *Aspergillus* и *Penicillium*.

Ферменты, образуемые микроорганизмами, вызывают в инфицированных тканях разобщение клеток. В результате клетки разделяются (процесс, называемый мацерацией) и теряют клеточную стенку. Освобождающиеся при этом протопласты вскоре погибают. Подобные эффекты можно наблюдать в любых гниющих плодах или овощах, где ткани теряют всякую устойчивость к механическому повреждению. В этом процессе участвуют такие ферменты, как целлюлазы, гемицеллюлазы и различные пектиновые ферменты (пектинэстеразы, полигалактуроназы, транс-элиминазы и др.). Пектиназы обладают наиболее выраженным разрушительным действием, поскольку разрывают связи между целлюлозными микрофибриллами и компонентами матрикса клеточной стенки. Целлюлоза и другие компоненты (в том числе гликопротеины), освободившиеся таким образом, в дальнейшем разрушаются целлюлазами, гемицеллюлазами и протеазами. Активность всех этих ферментов зависит от pH тканей и присутствия ионов кальция.

Анализируя экспериментальный материал, можно заключить, что патогенные грибы обладают высокоактивными ферментами для разрушения тканей, которые начинают функционировать сразу же после заражения растения-хозяина. Продукты разрушения используются в дальнейшем паразитом для поддержания своего промежуточного метаболизма.

IV. Заключение

Во взаимодействии между высшими растениями и микроорганизмами, ведущем к заболеванию, усматриваются признаки коэволюции как механизмов устойчивости высших растений, так и различных путей, по которым вирулентный микроорганизм может поражать растение-хозяина (табл. 9.4). Болезнеустойчивость растений достигается благодаря трем механизмам: 1) накоплению фунгитоксичного вещества на поверхности растения, где инвазия наиболее вероятна, особенно на верхней поверхности листа; 2) освобождению под влиянием инфекции токсина, ранее присутствовавшего в тканях в связанной форме, и 3) синтезу de novo особых фунгитоксинов — фитоалексинов. Аналогичным образом микроорганизмы разрушают растение-хозяина также с помощью различных механизмов, к которым относятся: а) образование патотоксинов; б) избыточная продукция гормонов роста; в) нарушение первичного метаболизма и г) синтез

гидролитических ферментов, действие которых приводит к мацерации растительных тканей.

Взаимодействия между высшими растениями и поражающими их микроорганизмами отличаются динамичностью, поскольку постоянно происходят изменения в равновесии в пользу той или другой стороны. Микроорганизмы могут эволюционировать путем развития механизмов детоксикации фитоалексинов. Вместе с тем высшие растения в ответ на вторжение паразитов вырабатывают механизмы деградации или связывания патотоксинов, сформированных в их тканях.

При изучении взаимодействий растений и микроорганизмов исследователи столкнулись со значительными трудностями. Так, при исследовании взаимодействия конские бобы — *Botrytis* показано, что образуется по крайней мере семь различных фитоалексинов (Hargreaves et al., 1976 a). При взаимодействии горох — *Fusarium solani* некоторые фитоалексины образуются сразу же после инфицирования, другие — только через несколько суток (Puerpke, van Etten, 1976). Далее, при взаимодействии картофель — *Phytophthora infestans* показано (Friend, 1976), что главную роль играет защита посредством этерификации полисахаридов клеточной стенки фенольными кислотами, а защита путем синтеза фитоалексинов имеет меньшее значение. Наборы патотоксинов грибов и бактерий отличаются химическим разнообразием. Например, в случае голландской болезни вязов внедряющийся организм образует целый ряд токсинов (с. 287), тогда как в большинстве других случаев обнаружено всего два

Таблица 9.4. Сводка биохимических механизмов устойчивости и восприимчивости к заболеваниям у растений

	Высшее растение	Микроорганизм
Устойчивость (реакция сверхчувствительности)	1. Преинфекционный токсин 2. Постинфекционный токсин, образующийся из предсуществующего субстрата 3. Постинфекционный токсин, сформированный de novo (фитоалексин)	Задержка инвазии или метаболизм токсина до безвредных продуктов
Восприимчивость (симптомы заболевания)	Биодеградация или конъюгация	1. Патотоксины (низкомолекулярные или пептиды) 2. Синтез гормонов роста 3. Накопление первичного метаболита 4. Ферментативная деградация

часто различающихся по структуре токсина или немногим более.

Разумеется, заболевание представляет собой биологически очень сложное взаимодействие растения и микроорганизмов, и в определении его исхода чрезвычайно важную роль играют физиологические факторы. Вилер (Wheeler, 1975) пишет: «патогенез можно рассматривать как поединок между растением и патогеном, который судит окружающая среда». Из множества факторов окружающей среды, без сомнения, решающими являются температура и влажность. Взаимоотношения между растением и микроорганизмом еще более осложняются, если в системе присутствуют другие микроорганизмы. Они могут находиться либо в почве, либо в окружающем растения воздухе (филлосфере) и благотворно влиять на растения, будучи антагонистами поражающих микроорганизмов. Например, поражение растений томата, вызванное грибом *Sclerotium rolfsii*, удается снизить введением в почву второго гриба *Trichoderma harzianum*. Биологический контроль болезней, таким образом, осуществляется вторым грибом, сильно разрастающимся и разрушающим первый (Wells et al., 1972).

Хотя устойчивость или восприимчивость растений к заболеваниям зависит от множества биологических факторов, решающую роль в защите растений от инвазии играют биохимические агенты. Дальнейшие исследования биохимии фитоалексинов и патотоксинов значительно расширят наши представления о механизмах устойчивости высших растений. Знание теоретических основ устойчивости растений к заболеваниям послужит эффективному использованию их в сельском хозяйстве в борьбе за урожай. Фитоалексины, например, представляют собой антигрибные вещества, которые можно применить в качестве фунгицидных препаратов для борьбы с инвазией. В предварительных опытах с сесквитерпеноидом капсидиолом — фитоалексином перца — показано, что при опрыскивании томатов раствором этого вещества в концентрации $5 \cdot 10^{-4}$ М заболеваемость растений фитофторозом (возбудитель — *Phytophthora*) заметно снижалась (Ward et al., 1975).

Поскольку образование фитоалексинов — достаточно общее проявление устойчивости растений к заражению, эти вещества можно использовать для перекрестной защиты культурных растений от паразитов. Так, фитоалексин одного растения (в вышеуказанном случае перца) может даже более эффективно подавлять заболеваемость другого растения (например, томата). Еще один путь применения фитоалексинов в защите урожая заключается в активировании их синтеза в поле абиотическими средствами. Такой способ уже нашел применение: обработка растений риса системными фунгицидами индуцирует интенсив-

ный синтез фитоалексинов и, как следствие этого, — устойчивость к пирикулярриозу риса, вызываемому *Pyricularia oryzae* (Cartwright et al., 1977). Наконец, большие перспективы имеет использование в качестве фунгицидных агентов синтетических аналогов фитоалексинов, которые были бы более устойчивы к биодegradации, чем природные молекулы.

ЛИТЕРАТУРА

Книги и обзоры

- Cruickshank I. A. M., Perrin D. R. (1964). Pathological function of phenolic compounds in plants. In: Harborne J. B. (ed.), *Biochemistry of Phenolic Compounds*, pp. 511—544, Academic Press, London.
- Deverall B. J. (1972). Phytoalexins. In: Harborne J. B. (ed.), *Phytochemical Ecology*, pp. 217—234, Academic Press, London.
- Durbin R. D. (1972). Bacterial phytotoxins. In: Wood R. K. S., Ballio A., Graniti A. (eds.), *Phytotoxins in Plant Diseases*, pp. 19—33, Academic Press, London.
- Friend J., Threlfall D. R. (eds.), *Biochemical Aspects of Plant—Parasite Relationships*, 354 pp., Academic Press, London.
- Harborne J. B. (1977). Chemosystematics and coevolution, *Pure Appl. Chem.*, 49, 1403—1421.
- Harborne J. B., Ingham J. L. (1978). Biochemical aspects of the coevolution of higher plants with their fungal parasites. In: Harborne J. B. (ed.), *Biochemical Aspects of Plant and Animal Coevolution*, pp. 343—405, Academic Press, London.
- Harborne J. B., Boulter D., Turner B. L. (eds.) (1971). *Chemotaxonomy of the Leguminosae*, pp. 275—277, Academic Press, London.
- Heitefuss R., Williams P. H. (eds.), *Physiological Plant Pathology*, vol. 4, in the New Series *Encyclopedia of Plant Physiology*, 890 pp., Springer-Verlag, Berlin.
- Hillis W. E. (ed.) (1962). *Wood extractives*, Academic Press, New York.
- Horsfall J. G., Cowling E. B. (eds.) (1980). *Plant Disease*, vol. 5, *How Plants Defend Themselves*, 543 pp., Academic Press, New York.
- Ingham J. L. (1972). Phytoalexins and other natural products as factors in plant disease resistance, *Botan. Rev.*, 38, 343—424.
- Ingham J. L. (1973). Disease resistance in plants: the concept of pre-infectious and post-infectious resistance, *Phytopath. Z.*, 78, 314—335.
- McClure J. W. (1975). Physiology and function of flavonoids. In: Harborne J. B., Mabry T. J. and H. (eds.), *The Flavonoids*, pp. 970—1055, Chapman and Hall, London.
- Mirocha C. J. (1972). Phytotoxins and metabolism. In: Wood R. K. S., Ballio A. and Graniti A. (eds.), *Phytotoxins in Plant Diseases*, pp. 191—209, Academic Press, London.
- Stoessl A., Stothers J. B., Ward E. W. B. (1976). Sesquiterpenoid stress compounds of the Solanaceae, *Phytochemistry*, 15, 855—872.
- Swinburne T. R. (1973). The resistance of immature Bramley's seedling apples to rotting by *Nectria galligena*. In: Byrde R. J. W., Cutting C. V. (eds.), *Fungal Pathogenicity and the Plants Response*, pp. 365—382, Academic Press, London.
- Strobel G. A. (1974). Phytotoxins produced by plant parasites, *Ann. Rev. Plant Physiol.*, 25, 541—566.
- VanEtten H. D., Pueppke S. G. (1976). Isoflavonoid phytoalexins. In: Friend J. and Threlfall D. R., *Biochemical Aspects of Plant—Parasite Relationships*, pp. 239—290, Academic Press, London.

- Wheeler H. (1975). *Plant Pathogenesis*, 106 pp. Springer-Verlag, Berlin.
- Wood R. K. S. (1967). *Physiological Plant Pathology*, 570 pp., Blackwell Scientific Pub., Oxford.
- Wood R. K. S., Ballio A., Graniti A. (eds.) (1972). *Phytotoxins in Plant Diseases*, 530 pp., Academic Press, London.

Цитируемая литература

- Albersheim P., Valent B. S. (1978). *J. Cell. Biol.*, **78**, 627—643.
- Bailey J. A., Vincent G. G., Burden R. S. (1974). *J. gen. Microbiol.*, **85**, 57—74.
- Beijersbergen J. C. M., Lemmers C. B. G. (1970). *Acta Bot. Neerl.*, **19**, 114.
- Blakeman J. P., Atkinson P. (1979). *Physiol. Plant Path.*, **15**, 183—192.
- Bostock R. M., Kuc J. A., Laine R. A. (1981). *Science*, **212**, 67—69.
- Burkhardt H. J., Maizel J. V., Mitchell H. K. (1964). *Biochemistry*, **3**, 426—431.
- Cartwright D., Langcake P., Price R. J., Leworthy D. P., Ride J. P. (1977). *Nature, Lond.*, **267**, 511—513.
- Claydon N., Grove J. F., Hosken M. (1974). *Phytochemistry*, **13**, 2567—2572.
- Cruickshank I. A. M., Perrin D. R. (1960). *Nature*, **187**, 799—800.
- Friend J. (1976). In: Friend J. and Threlfall D. R., *Biochemical Aspects of Plant-Parasite Relationships*, pp. 291—304, Academic Press, London.
- Greathouse G. A., Watkins G. M. (1938). *Amer. J. Bot.*, **25**, 743—748.
- Greenaway W., Whatley F. R. (1976). In: Smith H. (ed.), *Commentaries in Plant Science*, pp. 249—262, Pergamon Press, Oxford.
- Greenhalgh J. R., Mitchell N. D. (1976). *New Phytol.*, **77**, 391—398.
- Harborne J. B., Ingham J. L., King L., Payne M. (1976). *Phytochemistry*, **15**, 1485—1488.
- Hargreaves J. A. (1979). *Physiol. Plant. Path.*, **15**, 279—287.
- Hargreaves J. A., Mansfield J. W., Coxon K. R. (1976a). *Nature*, **262**, 318—319.
- Hargreaves J. A., Mansfield J. W., Coxon D. T., Price K. R. (1976b). *Phytochemistry*, **15**, 1119—1121.
- Higgins V. J., Millar R. L., *Phytopathology*, **58**, 1377—1383.
- Hughes J. C., Swain T. (1960). *Phytopathology*, **50**, 398—400.
- Hulme A. C., Edney K. L. (1960). In: Pridham J. B. (ed.), *Phenolics in Plants in Health and Disease*, pp. 87—94, Pergamon Press, Oxford.
- Hunter L. D. (1975). *Phytochemistry*, **14**, 1519—1522.
- Hunter L. D., Kirkham D. S., Hignett R. C. (1968). *J. Gen. Microbiol.*, **53**, 61—67.
- Ingham J. L. (1976a). *Phytochemistry*, **15**, 1791—1793.
- Ingham J. L. (1976b). *Phytochemistry*, **15**, 1489—1496.
- Ingham J. L., Harborne J. B. (1976). *Nature*, **260**, 241—243.
- Johnson G., Maag D. D., Johnson D. K., Thomas R. D. (1976). *Physiol. Plant Path.*, **8**, 225—230.
- Jurd L., Corse J., King A. D., Bayne H., Mihara K. (1971). *Phytochemistry*, **10**, 2971—2974.
- Kern H. (1972). In: Wood R. K. S., Ballio A., Graniti A. (eds.), *Phytotoxins in Plant Disease*, pp. 35—48, Academic Press, London.
- Kirkham D. S., Hunter L. D. (1964). *Nature (Lond.)*, **201**, 638.
- Lovrekovich L., Lovrekovich H., Goodman R. N. (1970). *Can. J. Bot.*, **48**, 999—1000.
- Luke H. H., Gracen V. E. (1972). In: Kadis S., Ciegler A. and Ajl S. J. (eds.), *Microbial Toxins*, vol. 8, pp. 139—168, Academic Press, London.
- Lüning H. U., Schlösser E. (1976). *Z. Pflanzenkrankheiten und Pflanzenschutz*, **83**, 317—327.
- Millar R. L., Higgins V. J. (1970). *Phytopathology*, **60**, 104—110.

- Müller K. O., Börger H. (1941). Arb. biol. Abt. (Ansl.-Reichstants.), Berl., **23**, 189—231.
- Mulvena D., Webb E. C., Zerner B. (1969). Phytochemistry, **8**, 393—395.
- Offord H. R. (1940). Bull. U. S. Bur. Ent., E-518.
- Piattelli M., Impellizzeri G. (1971). Phytochemistry, **10**, 2657—2660.
- Preston N. W., Chamberlain K., Skipp R. A. (1975). Phytochemistry, **14**, 1843—1844.
- Pueppke S. G., VanEtten H. D. (1976). Physiological Plant Pathology, **8**, 51—61.
- Robeson D., Harborne J. B. (1980). Phytochemistry, **19**, 2359—2366.
- Scheffer T. C., Cowling E. B. (1966). Ann. Rev. Phytopath., **4**, 147—170.
- Sequeira L. (1980). In: Horsfall J. G. and Cowling E. B., Plant Disease, vol. **5**, How Plants Defend Themselves, pp. 179—200, Academic Press, New York.
- Sijpesteijn A. K. (1969). Meded. Landbouwhogeschool (Gent), **34**, 379—391.
- Sinden S. L., Durbin R. D. (1968). Nature, **219**, 379—380.
- Slob A., Jekel B., Jong B., Schlatmann E. (1975). Phytochemistry, **14**, 1997—2006.
- Stoessl A. (1967). Canad. J. Chem., **45**, 1745—1760.
- Towers G. H. N. (1964). In: Harborne J. B. (ed.), Biochemistry of Phenolic Compounds, pp. 249—294, Academic Press, London.
- Turner E. M. C. (1960). Nature, **186**, 325—326.
- VanEtten H. D. (1976). Phytochemistry, **15**, 655—659.
- Walker J. C., Stahmann M. A. (1955). Ann. Rev. Plant Physiol., **6**, 351—366.
- Ward H. M. (1905). Ann. Bot., **19**, 1—54.
- Ward E. W. B., Unwin C. H., Stoessl A. (1975). Phytopathology, **65**, 168—169.
- Wells H. D., Bell D. K., Jaworski C. A. (1972). Phytopathology, **62**, 442—447.
- Wheeler H., Luke H. H. (1963). Ann. Rev. Microbiol., **17**, 223—242.

Предметный указатель

- Абрин, токсичность 92
Абсцизовая кислота 27
Авенацин 265
Азадирахтин 169
Азетидин-2-карбоновая кислота 88
Алкалоидные желтые пигменты 56
Алкалоиды и питание капустной тли 160
— как детерrentы 147, 165
— — защитные средства 209
— — пигменты 57
— — токсины 91, 176
— распространение в растениях 14, 192
— — у животных 229—232
цис-7-Алкенилацетат 212
Алкогольдегидрогеназа, индукция 25
Аллелопатия 238
— у растений 247
Аллилизотиоцианат 157, 271
Аминокислоты белковые и аналоги 88
— и питание капустной тли 158
— небелковые 14, 87
— нектара 76
Амины и аминодный запах 69
Андростентириол 121
Андростендион 122
5- α -Андрост-16-ен-3-он 221
Антиювенильный гормон 135
Антоианидины, комплексы с металлами 55
— цветков 53
Арахидоновая кислота 286
Арбутин 40, 79
Аristolоховая кислота 230
Арсенопетаин 19
Атропин 91, 176
Ауреузидин 56
Афлатоксин В₁ 95
Афлатоксины 96
3-Ацетил-6-метоксibenзальдегид 244
 β -Ацетоксистеариновая кислота 78

Белки, токсичность 92, 93
Бензойная кислота 275

Берберин 265
Бетаксантин 56
Биоханин А 126
 α -Бисаболон 67
Борнилацетат 213
«Бумажный фактор» и ювенильный гормон 136
Бутеин 56
Буфоталин 228

Ванилин 67, 197
Ванилиновая кислота 251
Варбурганал 170
Вербенон 141
Вигнафуран 282
Виерон 280
Виероновая кислота 280
Викторин 293
Винилгваякол 127
Винилфенол 127
Вкусовые особенности пищи 195

Галофиты 33—35
1-Гексаналь 218
Гельминтоспораль 287
Гельминтоспорозид 287
Генистеин 124—126
Геранилгексаноат 72
Гераниол 67
Гербициды, детоксикация 42
п-Гидроксibenзойная кислота 234, 251
6 α -Гидроксимедикарпин 284
12-Гидрокси-4,6-прегнадиен-3,20-дион 228
3-Гидроксифлоретин 271
8-Гидроксихинолин-2-карбоксилат 230
Гидрохинон 234
Гимнемины 204
Гингерол 198
Гиперицин 95
Глаукоид А 169
Глицерол 23, 24
Глицинбетаин 35, 37
Глицирризин 200
Гломерин 230

- Глюкоза 74, 200
 Глюкозиды и чувствительность к бо-
 лезням 272
 — нитросоединений 90
 Глюкозинолаты как пищевые аттрак-
 танты 156
 — токсичность 90
 Гомогломерин 230
 Госсипетин 56
 Даидзеин 124
 3-Дезоксиантоцианидины цветков 53,
 59
 2'-Дезоксилютеон 265
 Дельфинидин 53
 Демиссин 167
 Детоксикации система 78
 Дигидрокемпферол 155
 6а,7-Дигидроксимедикарпин 284
 3,4-Дигидроксифенилаланин
 (L-ДОФА) 88
 S-Диметилсульфопентановая кислота
 37
 S-Диметилсульфопропановая кислота
 37
 Диоксид серы, толерантность у пле-
 вела 39
 Ди-2-пропенилдисульфид 197
 Дитерпены 14
 2,4-Дихлорфеноксикусусная кислота
 28
 Диэтилстильбестрол 124
 3-*цис*-6-Додекатриен-1-ол 216
 Долиходиад 225
 Евгенийол 67, 197
 Жук-бомбардир 233
 Зеаксантин 55
 Зооэкидизоны 129, 130
 Изоамилацетат 218
 Изогенистеин 124
 Изозалипурпозид 64
 Изокварцитрин 155
 Изофлавоноиды, распространение 124
 Изофлавоны, эстрогенная активность
 125
 Индикаксантин 56
 Индолы в запахе растений 69
 β-Ионон 67
 Ипомеамарон 275
 Ипсдиенол 141
 Ипсенол 141
 Иридодиал 225, 227
 γКадинин 72
 Калотропин 110
 Камфен 247
 Камфора 247
 Канаванин 88
 Каннабидиол 177, 178
 Кантаридин 225, 226
 Капсицин 198
 Капсидиол 275, 296
 Кармин 234
 Карнегеин 134
 β-Каротин 55
 Каротиноидные пигменты растений 55
 Катапол 161
 Катехин-7-ксилозид 155
 Катехол 265
 Кверцетагетин 56
 Кверцетин-3-ксилозилгалактозид 158
 Кемпферол-3-ксилозилгалактозид 158
 Кокцинеллин 230
 Конинин (2-пропилпиперидин) 91, 231
 Коричная кислота 41, 244
 ОН-коричная кислота 251
 Кортексон 228
 Козволюция насекомых и растений
 147
n-Крезол 234
 Кроцеин 55
 Ксантоксин 27, 96
 3-Ксилозилгалактозиды 159
 Кукурбитацин А 169
 Кукурбитацины как детергенты 159,
 170
 Кумарины и питание жвачных 187
o-Кумаровая кислота 250, 251
n-Кумаровая кислота 40, 41, 127
n-Кумаронилглюкоза 40, 41
 Кумэстрол 124, 125
 Куэлуру 213
 Лентионин 197
 Ликомаразмин 287, 289
 Ликопин 55
 Лимонен 67, 168
 Лимонониды 14
 Линамарин 271
 Липиды нектара 78
 Лофоцерин 134
 Лутеолин-7,3'-дисульфат 38
 Лутеон 265
 Маннитол 24
 Манноза, токсичность 79
 Медикагеновая кислота 95
 Медикарпин 279, 284
 Медь, токсичность 31, 32
 Метаболизм кислот у Crassulaceae
 (CAM-метаболизм) 22

- 4-Метил-3-гептанон 218
 Метилевгенол 67, 71
 Метилизоевгенол 161
 Метил-4-метилпиррол-2-карбоксилат 216
 2-Метил-6-нонилпиперидин 230
 Метилселеноцистеин 30
 6-Метоксилетеолин-7-рамнозид 155
 Мизеротоксин, токсичность 90
 Микотоксины 97
 Миракуларин 204
 Миристицин 161
 Мирмикацин 216
 Мирозтрол 123
 Мирцен 139, 140
 Монеллин 201
 Монотерпены 139, 140
 — аллелопатическое действие 246
 — как аттрактанты в шелковице 153
 — — защитные вещества 224
 — — феромоны тревоги 217
 — кородея 139
 — пастбищных растений 188
 — пахучих веществ цветков 67
 Монофторуксусная кислота 94
 Монурун, детоксикация 43
 Морин 155
 Муравьи, экологическая роль 80
 Муравьиная кислота 218
 Мускон 72

 Нарингин 202
 Насекомые, требования к пище 149
 Нектар, классы у *Rhododendron* 76
 Неогесперидиндигидрохалкон 202
 Непеталактон 161
 Нобилетин (5,6,7,8,3',4'-гексаметокси-флаван) 367
 Нона-2,6-диеналь 197
 α-Ноналактон 197

 Оксидазы со смешанной функцией 99
 18-Октадеканол 72
 Олеандрин 110
 Олигосахариды нектара 74
 Органические кислоты 222
 Орцинол 275

 Парадол 198
 Патулетин 64
 Пахучие вещества оленей 220
 — — скунса 220
 — выделения кабана 222
 Педерин 227
 Пеларгонидин 53
 Пигменты покрытосеменных 52
 — Gesneriaceae 59
 — Polemoniaceae 61
 Пизатин 275
 Никотиновая кислота 287
 Пинен 139, 141, 226, 247
 Пинитол 37
 Пиноцебрин 155
 Пиносиллин 265
 Пиперин 198
 Пиретрин I 95
 Пирролизидиновые алкалоиды нектара 79
 — — судьба в организме животного 113
 — — токсичность 92
 — — у бабочек 112
 — — — моли 111
 Пищевая ответная реакция крупного рогатого скота 186
 Пищевые аттрактанты насекомых 151
 — детергенты насекомых 162
 Пожарный цикл и аллелопатия 248
 Полиацетилены 14, 94, 281
 Полигодиал 169
 Полизонимин 230
 Половые гормоны человека в растениях 121
 — феромоны млекопитающих 220
 — — насекомых 210
 Постоянство цветка 49
 Предупредительная окраска, связь с токсичностью 86
 Прекоцен 1 и 2 135
 Проллин 28, 35, 37
 Протокатеховая кислота 234, 265
 Псевдокопуляция у орхидных 71
 Псорален 95
 Путресцин 34
 Пыльца, химический состав 80

 Растительные вещества с острым вкусом 198
 Рафиноза 24
 Ресвератрол 279
 Рецепторы сладкого и горького вкуса 203
 Рицин, токсичность 92
 Риштин 275
 Ротенон 95
 Рутин 172

 Саламандрин 228
 Салициловая кислота 251
 Салициловый альдегид 235
 Сапонины, токсичность 94
 Сафинол 275
 Сахара и питание жвачных 186
 — нектара 74

- Сахарин 200, 201
Сахароза 74, 200
Свинец, токсичность 31
Селеномоцистеин 30
Селенометионин 30
Селеноцистеин 30
Сенеционин 230
Сердечные гликозиды ваточника 110
— — роль в коэволюции растений и животных 108
— — токсический эффект 94, 159
Сесквитерпеновые лактоны как пищевые детергенты 170
Сесквитерпены в пахучих веществах цветков 67
Синигрин 271
Ситостерол 133
Скаттенол 133
Скатол 69
Скополин 41, 269
Сладкий вкус, соединения 199
— — химия 199
Соланин 91, 167
Сорбитол 24, 37
Спартеин 161
Стевиозид 200, 201
Стероиды как защитные вещества 228
Стригол 256
Стрихнин 91

Таксифолин 155
Тамариксетин-3-сульфат 38
Тангеретин 169
Таннины дуба 163
— и питание горилл 190, 191
— — — жвачных 186
— — — насекомых 162
— хроматография 165
м-Тартаровая кислота 292
Тентоксин 287
Терпеноиды, синергизм действия смесей 140
Терпинолен 218
Тестостерон 121
Тетрагидроканнабинол 178
Тимол 197
5-Тиометилпентан-2,3-дион 221
Токсины азотсодержащие 86
— безазотистые 93
— нектара 79
— *Ceratocystis* 287
Токсичность, связь с предупредительной окраской 86
1,4,5-Тригидроксинафталин 242
2-Тридеканол 171
Тримедлур 213
Триметиламин 182, 223

β-Триметиламинопропановая кислота 37
Туйон 247
Тулипалин А и В 271
Тулипозиды 271
Турмерин 198

Указатели нектара цветков, видимые 63
— — — невидимые 64
Ундекалактон 197
Ундекан 218
3-Ундеканол 218
Устойчивость к заболеваниям у растений 263

Фазенновая кислота 27
Фазеолин 275
Фактор, индуцирующий ингибиторы протеиназ 175
Факторы, контролирующие циановую окраску цветков 54
транс-Фарнезилгексаноат 72
Фарнезол 27, 135
Фенилуксусная кислота 216, 221
Фенолы 232
— аллелопатическое действие 250
— детоксикация 40
— и защита животных 232
Ферменты деградации клеточных стенок 293
Феромоны как химические сигналы 207
— млекопитающих 219, 220
— насекомых 113, 210
— растительного происхождения 213
— следовые 215
— тревоги 217
Феруловая кислота 127, 251
Фитоалексины бобовых 283
— метаболизм 284
— метод капельных диффузатов 276
— разделение ТСХ 277
— структура 275, 281
— филогенетическая последовательность 282
— фунгитоксичность 279
Фитогемагглютинины 93
Фитоэкидионы 130
Флавоноидные желтые пигменты 56
Флавоноиды белых цветков 58
— горькие и сладкие 202
— как пищевые аттрактанты 155
— — детергенты 171
— сульфаты 38
— токсичность 97

- Флавоксантин 55
 Формононетин 124, 279
 Фосфатная кислота в корнях растений 31, 32
 Фосфоглицериновая кислота 18
 Фосфоенолпируват 20, 23, 25
 Фотосинтез, путь Хэча — Слэка 18
 Фронталин 140
 Фруктоза 74, 200
 Фузариновая кислота 287, 289, 290
 Фумаровая кислота 292
 2-Фуральдегид 156
 Фумаровая кислота, обмен 292
- Характерные запахи и обуславливающие их соединения 183
 Химическая мимикрия 146
 Химические вещества растений как средство защиты 148
 Хиноны 14, 232
 Хлорогеновая кислота 269
 Холестерол 129
 Холин 36
 Хордатины А и В 265
- Цианидин 53
 β-Цианоаланин 88
 Циановая окраска, эволюция 58
 Цианогенез во всходах 105
 — полиморфизм 103
 Цианогенные гликозиды, биосинтез 101
 — — защитная функция 105
 — — и травоядные 187
 — — чувствительность к болезням 270
 — — структура 102
 Циветон 72, 221
- Цикастерон 129
 Цикл фотосинтеза по Кальвину 18
 Цикламат 200, 201
 Цикутоксин 95
 Цингерон 198
 1,8-Цинеол 247
 Цинк, токсичность 31
 Цитраль 197, 225
- Шикимовая кислота 26
- Щавелевая кислота 94
 Щавелевоуксусная кислота 20, 292
- Эпаторетин 169
 Эйкозопентаеновая кислота 286
 Эввол 124
 α-Экдизон 129, 133
 β-Экдизон 129
 Экзобревиомин 139
 Энантотоксин 95
 Эпоксид внерона 280
 транс-Эпоксиянтарная кислота 292
 Эстрадиол 121
 Эстриол 122
 Эстрон 123, 124, 279
 Этан 168
 n-Этилфенол 125
 Этиримол 42
- Ювабион 135
 Ювенильные гормоны 135
 Ювенильный гормон, аналоги в растениях 135
 Юглон 242
- Яблочная кислота 20, 22

Указатель латинских названий растений

- Abies balsamea* 136
 — *grandis* 137
Abrus precatorius 87, 92
Abutilon 75
Acacia 108
Achlya bisexualis 120
Acokanthera ouabaio 94
Adenostoma fasciculatum 249
Ageratum houstonianum 137
Agrobacterium tumefaciens 288
Agrostis tenuis 31, 32
Allium cepa 265
Allomyces 207
Allophillium gilioides 62
Alnus incana 26
Alstroemeria 272
Alternanthera phylloxeroides 152, 161
Alternaria tenuis 291
Amanita phalloides 87, 93
Anemone 81
Anthoxanthum odoratum 253
Antirrhinum 52, 56
Apium graveolens 224
 — *leptophyllum* 188
Arachis hypogaea 95
Arbutus unedo 79
Arctostaphylos grandulosa 249
Aristolochia clamatidis 231
 — *rotunda* 231
Armeria maritima 34, 35, 38
Armoracia rusticana 158
Artemisia absinthium 249
 — *californica* 246, 248
Arum maculatum 68, 69
 — *nigrum* 69
Asclepias curassavica 109, 110
 — *speciosa* 119
 — *syriaca* 119
Aspergillus spp. 294
 — *flavus* 94, 97
Aster tripolium 35
Astragalus bisulcatus 29
 — *mollissimus* 90
 — *pectinatus* 29
 — *racemosus* 90
Atriplex spp. 21, 34, 38
 — *halimus* 34
 — *spongiosa* 34, 35, 37
Atropa belladonna 86, 87, 91, 176
Avena fatua 248
 — *sativa* 265, 267
Avicennia 34
Azadirachta indica 170

Banksia 48
Berberis 57, 74

Beta vulgaris 281
Bidens 65
Botrytis cinerea 282, 284, 294
Brassica spp. 87, 90, 272
 — *campestris* 152
 — *oleracea* 272
Bromus rigidus 252

Calceolaria pavonii 78
Calendula 52
Canavalia ensiformis 88
Cannabis sativa 177
Cantua buxifolia 61
Capsicum annuum 198
 — *frutescens* 275
Carnegiea gigantea 132
Carthamus tinctoria 281
Carya ovata 162
Cassia fistulosa 71
Catalpa 152, 160, 173
Celtis africana 192
 — *durandii* 192
Centaurea cyanus 52, 60
Ceratocystis ulmi 288
Cheiranthus 52, 159
Chenopodium quinoa 194
 — *vulvaria* 223
Chlorella vulgaris 32
Chloris gayana 35
Chrysanthemum cinerariifolium 95, 97
 — *parthenium* 268
 — *segetum* 57
Cicer arietinum 283
Cicuta virosa 94, 95
Citrullus lanatus 152
Citrus 162, 169, 201
Civetta civetta 73
Cladosporium herbarum 277
Clarkia purpurea 252
Colletotrichum circinans 264
 — *coffeaeum* 285
Collomia rawsoniana 61
Commelina 55
Conium maculatum 91, 231
Convallaria majalis 87, 88
Coreopsis 52, 56, 57
Corynebacterium fascians 288
Crotalaria 114
Curcuma longa 197, 198
Cycas 130

Cymbalaria muralis 63
Cymopterus watsonii 96
Cynodon dactylon 28
Cynosurus cristatus 254

- Daucus carota* 281
Dahlia 52, 57, 281
Delphinium nelsonii 50
Derris 95
Deuterophoma tracheiphila 267
Dichapetalum cymosum 94
Dictyostelium discoideum 207
Digitalis purpurea 63, 111
Dioclea megacarpa 88, 89
Dioscoreophyllum cumminsii 200
Diospyros abyssinica 192
Diploaxis tenuifolia 37
Distichlis stricta 127
Drechslera avenacea 268
Dunaliella parva 37

Ecklonia radiata 33
Encelia farinosa 240, 243
Equisetum 122
Eriastrum densifolium 61
Eriogonum ovalifolium 33
Eriophyllum 65
Erwinia amylovora 289
Erythrina 51
Erysimum 159
Eucalyptus camaldulensis 249
— *globosus* 249
Eugenia 67
Eupatorium 171
Euphorbia spp. 239
— *supina* 254

Festuca ovina 31
Ficus 49
Foeniculum vulgare 152
Frankenia 38
Franseria dumosa 243
Fusarium oxysporum 272, 289
— *solani* 295

Gentiana 52
Gibberella fujikuroi 288
Gilia 61
Gloeosporium musarum 266
— *perennans* 266
Glycine max 93
Gossypium barbadense 162, 281
Grevillea robusta 252
Gymnema sylvestre 204

Happlopappus heterophyllus 121
Helianthus annuus 170
— *rigidus* 254

Heliotropium 114
Helleborus foetidus 52, 74
Helminthosporium carbonum 266, 267, 285
— *sativum* 267, 291
— *sacchari* 291
— *victoriae* 293
Heracleum sphondylium 68
Hibiscus 51
Holcus lanatus 253
Holocalyx glaziovii 107
Hordeum vulgare 265, 267
Hybanthus floribundus 33
Hymenoxys odorata 96
Hypericum spp. 112
— *perfoliatum* 94—96
Hypochoeris radicata 253
— *glabra* 252

Iberis amara 159
Ipomoea batatas 270, 275, 281
— *leptophylla* 80
Ipomopsis 61
Iris pseudacorus 25, 26

Juglans nigra 239, 241
— *regia* 241
Juncus effusus 25, 26

Kalanchoe daigremontiana 22
Krameria 78

Langloisia Matthewsii 61
Laportea alatipes 190
Lathyrus 283
Lemaireocereus thurberi 132
Lentinus edodes 199
Leptodactylon californicum 61
— *pungens* 61
Lespedeza cuneata 187
Lilium 52
Limonium vulgare 37, 38
Linanthus dichotomus 61
— *liniflorus* 61
Linaria 52
Linum 281
Liquidambar styraciflua 251
Loeselia mexicana 61
Lolium perenne 39, 254
Lophocereus schottii 132
Lotus corniculatus 87, 103, 105, 270
Lupinus spp. 92
— *albus* 266
— *angustifolius* 189

Lycopersicon esculentum 281
— *hirsutum* 171

Mahonia trifoliata 265, 268
Malacothrix 243
Malus pumila 121, 275, 281
Markhamia playcalyx 192
Medicago sativa 94, 95, 125
Melilotus alba 152
Mentha 115
Microsteris gracilis 62
Monilinia fructicola 274
Morus nigra 150, 152, 153
Mucuna 87, 89

Narcissus majalis 56
— *pseudonarcissus* 281
Nectria galligena 278
Nepeta cataria 66, 161, 227
Nerium oleander 109, 110, 190
Nicotiana glutinosa 268
— *tabacum* 270
Nypa fruticans 38

Ocimum basilicum 137
Oenanthe crocata 94, 95
Oenothera 64, 65
Olea welwitschii 192
Ophiobolus graminis 267, 268
Ophrys 49, 50, 71, 72
Opuntia ficus-indica 56
Orchis militaris 281
Orobanche crenata 190, 255
Oryza sativa 281
Oxalis 52

Palemonium caeruleum 61
Panicum milioides 21
Papaver orientale 64
— *rhoeas* 64
Pappea capensis 152
Parsonsia 115
Parthenium argentatum 240, 244, 245
Pastinaca sativa 96, 281
Penicillium 294
Penstemon 62
Peronospora parasitica 272
Petroselinum crispum 281
Peucedanum palustre 150
Phalaris arundinacea 189
— *tuberosa* 189
Phaseolus vulgaris 87, 93, 121, 274
Phlox 61

Phoenix dactylifera 121
Phymatotrichum omnivorum 268
Phytolacca dodecandra 190
Phytophthora infestans 262, 269, 286, 295
Pinus spp. 264
— *densiflora* 162
— *ponderosa* 138
— *sylvestris* 121
Piper cenocladum 80
— *nigrum* 198
Pisum sativum 262, 274, 281
Plantago lanceolata 254
— *maritima* 34, 35, 37
Poa pratensis 243
Polygonum cascadenense 48
Polypodium vulgare 129
Primula spp. 52
— *obconica* 85
— *vulgaris* 57
Protea 48
Prunus amygdalus 101
— *dulcis* 291
Pseudomonas tabaci 288
Pteridium aquilinum 107, 252
Pueraria mirifica 123
Punica granatum 121
Pyricularia oryzae 290, 297
Pyrus 40

Quercus falcata 251, 252
— *robur* 162
— *rubra* 213

Rathbunia alamosensis 132
Rhizoctonia solani 294
Rhizophora 34
Rhizopus 291
Rhododendron 75, 76, 79, 96
Ricinus communis 93, 281
Rosa rugosa 52
Rudbeckia hirta 52, 64, 65
Rumex acetosa 254

Saccharum officinarum 19
Salicornia 34
Salix 121
Salvia leucophylla 52, 246, 248
Sarothamnus scoparius 152, 160
Sarracenia flava 70
Sassafras albidum 249
Sclerotium rolfsii 296
Sedum lanceolatum 33
Senecio jacobaea 79, 87, 111, 188
— *vulgaris* 111

Silene cucubalus 32
Simmondsia chinensis 107
Solanum demissum 162, 166, 168
 — *tuberosum* 91, 166, 168, 281
Sophora microphylla 79
Sorghum halepense 254
 — *vulgare* 102
Spartina anglica 37
Spergularia medea 37
Stemphyllum loti 270
Stevia rebaudiana 200
Streptocarpus 63
Striga hermonthica 255
Strychnos nux-vomica 91
Suaeda fruticosa 34
 — *monoica* 35
 — *maritima* 38
Symphytum officinale 92
Synsepalum dulcificum 204

Tamarix 38, 190
Taxodium distichum 155
Taxus baccata 129
Thalassia 34, 38
Thamnosma montana 243
Thaumatococcus danielli 200
Tilia 79
Trema orientalis 192
Trichoderma harzianum 296
Trifolium repens 103, 125, 253
 — *subterraneum* 124, 125, 188
Triglochin maritima 35, 37
Trigonella 282, 283

Tulipa 52, 60, 272
Typha latifolia 32

Ulmus europea 152
Ulua lactuca 37
Urtica dioica 224

Venturia inaequalis 270, 273
Verbena 52
Vernonia glauca 162
Vicia spp. 88
 — *faba* 34, 157, 160, 255
Vigna radiata 30
 — *unguiculata* 93, 282
Viola 62, 66
Viscum album 87, 93
Vitis vinifera 27, 281
Volvox 209

Warburgia stuhlmannii 170
 — *ugandensis* 170

Xanthium canadense 170, 224

Zannichellia 38
Zea mays 21
Zieria smithii 71
Zingiber officinale 197, 198
Zostera 38

Указатель латинских названий животных

Acanthomyops claviger 226
Acyrtosiphon spartii 152, 161
Agasicles 152, 155, 161
Amitermes 218
Andrena 49, 50, 71—73
Anisomorpha buprestoides 226
Antherea polyphemus 213
Anthonomus grandis 211
Antilocapra americana 220
Aphaenogaster 224
Apis mellifera 50, 170, 211, 216
Archips semifervans 211
Arctia caja 111, 177, 224
Atta cephalotes 162, 168, 215
 — *octospinosus* 168
 — *texana* 215

Balanus balanoides 209
Battus polydamus 224
Bombyx mori 150, 152, 153, 155, 159
Brachynus 232, 233
Brevicoryne brassicae 152, 155
Bufo vulgaris 228

Caenocoris nerii 110
Calosoma 234
Caliosobruchus maculatus 93
Caryedes basiliensis 89
Cecropia 135
Centris 78
Ceratonia catalpa 152, 161
Cercopithecus aethiops 204
Chrysolina brunsvicensis 112
Coccinella 230

- Colletes* 72, 73
Colobus guereza 191
 — *satonas* 193
Cyanocitta cristatabromia 109
Cybister limbatus 229
 — *tripunctatus* 229
Dacus cucurbitae 213
 — *dorsalis* 71
Danaus chrysippus 115, 211
 — *plexippus* 109, 115
Decamorium uelense 219
Dendroctonus brevicornis 138, 141
 — *pseudotsugae* 141
Diabrotica undecimpunctata 152, 169
Drosophila 132, 134
Dytiscus 224, 234

Eulaema 74
Felis domestica 161
Formica spp. 217, 218
 — *argentea* 48

Glomeris marginata 231
Grapholitha molesta 211

Halictus 73
Heliconius 81, 224
Heliothis virescens 98
 — *zea* 97—98, 162
Homeosoma electellum 170
Hyaena hyaena 220

Icterus abeillei 119
Ilybius fenestratus 232
Ips paraconfusus 141

Laetilia coccidivora 234
Lebistes reticulatus 209
Leptinotarsa decemlineata 162, 166
Leucania impuris 211
Limonius californicus 211
Locusta migratoria 107
Loriculus 51
Lycorea ceres ceres 211
Lyttia vesicatoria 210, 226

Manduca sexta 135, 171, 176
Mephitis mephitis 219
Meriones unguiculatus 221
Microtus montanus 127
Monochamnus alternatus 162, 168
Monomorium pharaonis 216, 232
Moschus moschiferus 73

Neodiprion sertifer 225—226
Nomada 73
Notonecta 234

Odocoileus hemionus 220, 221
Oecophylla longinoda 218
Operophtera brumata 162
Orygia pseudotsugata 211

Pachlioptera aristolochiae 209, 231
Paederus 227
Papilio ajax 152, 161
 — *machaon* 150
 — *polyxenes* 90, 156
Pectinophora gossypiella 98, 215
Periplaneta americana 212
Pheucticus melanocephalus 119
Phoidole bircornis 80
Photinus 229
Phyllotreta armoracea 156, 158
 — *memorum* 156, 159
Phytomyza atricornis 150
Pieris brassicae 112, 152, 156
Poecilocerus bufonius 228
Pogonomyrmex barbatus 218
Polyzonium rosalbum 231
Procavia 190
Prodenia eridania 204
Psila rosae 161
Pseudomyrmex 108
Pyrhocoris apteris 136

Reticulitermes virginicus 217
Rhabdoscelum obscurus 213

Salamandra 228
Schistocerca gregaria 169, 170
Scolytus mediterraneus 152, 162
 — *multistriatus* 152, 155, 215
Serrodes partita 152
Sitonia cylindricollis 152
Solenopsis 230, 231, 232
Spodoptera littoralis 169
 — *ornithogallii* 162, 169, 170
 — *uridania* 96
Staphylinus olens 227
Sternotherus odoratus 221
Suncus murinus 220
Sus 221

Tenebrio 137
Trichoplusia ni 211, 212
Trichopsenius frosti 219
Trigona 216
Tyria jacobaeae 111

Vespa 216
Viverra civetta 73
Vulpes vulpes 223

Zibeth 221
Zonocerus elegans 177
Zygaena 224

Оглавление

Предисловие редактора перевода	5
Предисловие автора к первому изданию	7
Предисловие автора ко второму изданию	9
Предисловие	10
Глава 1. Биохимическая адаптация растений к окружающей среде	13
I. Введение	13
II. Биохимические основы адаптации к климатическим условиям	17
III. Биохимическая адаптация к почве	28
IV. Механизмы детоксикации	39
Литература	44
Глава 2. Биохимия опыления растений	47
I. Введение	47
II. Роль окраски цветка	49
III. Роль запаха цветков	66
IV. Роль нектара и пыльцы	74
Литература	81
Глава 3. Растительные токсины и их действие на животных	84
I. Введение	84
II. Различные классы растительных токсинов	86
III. Цианогенные гликозиды, клевер и улитки	101
IV. Сердечные гликозиды, ваточник, данаиды и голубые сойки	108
V. Пирролизидиновые алкалоиды, крестовник, моль и бабочки	111
Литература	116
Глава 4. Гормональные взаимодействия между растениями и животными	119
I. Введение	119
II. Эстрогены растений	121
III. Гормоны линьки насекомых в растениях	128
IV. Взаимоотношения дрозифилы и кактуса	131
V. Ювенильные гормоны насекомых в растениях	135
VI. Взаимодействие с помощью феромонов и сосновый короед	138
Литература	142
Глава 5. Пищевые вещества, предпочитаемые насекомыми	144
I. Введение	144
II. Биохимические основы выбора растений насекомыми	147
III. Вторичные вещества как пищевые аттрактанты	151

IV. Вторичные вещества как пищевые детерrentы	162
V. Эволюция пищевых детерrentов у высших растений	172
Литература	178
Глава 6. Пищевые вещества, предпочитаемые позвоночными, в том числе человеком	181
I. Введение	181
II. Домашние животные	184
III. Дикие животные	189
IV. Человек	193
Литература	205
Глава 7. Феромоны и защитные вещества животных	207
I. Введение	207
II. Феромоны насекомых	210
III. Феромоны млекопитающих	219
IV. Защитные вещества	223
Литература	235
Глава 8. Биохимические взаимодействия между высшими растениями	238
I. Введение	238
II. Орех	241
III. Пустынные растения	243
IV. Аллелопатия в калифорнийском чапарале	246
V. Экологическое значение аллелопатии	253
VI. Заключение	256
Литература	258
Глава 9. Взаимоотношения между высшими и низшими растениями: фитоалексины и фитотоксины	260
I. Введение	260
II. Биохимические основы устойчивости к заболеванию	263
III. Фитотоксины и болезни растений	286
IV. Заключение	295
Литература	297
Предметный указатель	300
Указатель латинских названий растений	305
Указатель латинских названий животных	308

УВАЖАЕМЫЙ ЧИТАТЕЛЬ!

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим присылать по адресу:
129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., д. 2, издательство «Мир».

Джеффри Б. Харборн

ВВЕДЕНИЕ В ЭКОЛОГИЧЕСКУЮ БИОХИМИЮ

Научн. редактор Т. И. Пономарева
Мл. научн. редактор Н. Ю. Плавинская
Художник А. Савельев
Художественный редактор А. Мусин
Технический редактор З. И. Резник
Корректор В. И. Постнова

ИБ № 5099

Сдано в набор 19.06.84.
Подписано к печати 31.10.84.
Формат 60×90^{1/16}. Бумага типографская № 2.
Гарнитура латинская. Печать высокая.
Объем 9,75 бум. л. Усл. печ. л. 19,5.
Усл. кр.-отт. 19,5. Уч.-изд. л. 20,84.
Изд. № 4/3358. Тираж 3600 экз.
Зак. 193. Цена 2 р. 90 к.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
Москва, 1-й Рижский пер., 2.

Московская типография № 11
Союзполиграфпрома при Государственном
комитете СССР по делам издательств,
полиграфии и книжной торговли.
Москва, 113105, Нагатинская ул., д. 1.



24000



Дцж: Харрборн Введене В екологичну Біохімію